



中国科学院研究生教学丛书

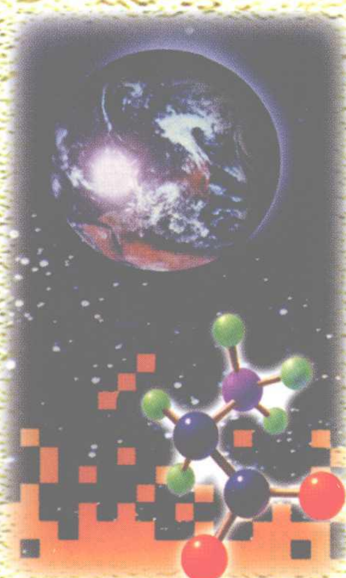


分子光化学与光功能材料科学

樊美公 姚建年 佟振合 等 编著

科学出版社
www.sciencep.com

(O-3256.0101)





销售分类建议：高等化学/光化学
材料科学

定 价：128.00 元

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

中国科学院研究生教学丛书

分子光化学与光功能材料科学

樊美公　姚建年　佟振合 等　编著

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书大致可分为三部分。第一部分和第二部分为现代分子光化学基础理论和典型的光化学反应机制综合分析与论述。包括分子光化学导论;分子激发态的产生及其分子内物理衰变理论;激发态的能量转移与电子转移理论;激发态反应动力学,特别侧重瞬态过程,涉及皮秒和飞秒过程动力学;光反应中间体和高级激发态的光化学;光氧化反应;光环合加成反应理论与中间体的捕获;双键的光异构化反应。第三部分是典型的光功能材料的综合论述。包括有机光致发光材料与电致发光材料以及荧光探针和传感器件;有机电致发光二极管(OLED)的研究及其进展;有机光致变色与电致变色材料;有机光折变材料的新进展;有机金属配合物光功能材料;非线性光学材料与微、纳米加工技术与工程;新型光信息存储材料、原理与器件;半导体、纳米材料与分子器件;绿色能源化学-光电转换原理、器件与太阳能的利用。

本书可供光化学、光物理、材料科学等光电子技术领域的科学家、科研人员、工程师使用,也可作为理工科相关专业高年级学生和研究生的教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分子光化学与光功能材料科学/樊美公,姚建年,佟振合等编著.—北京:科学出版社,2009

ISBN 978-7-03-022439-2

(中国科学院研究生教学丛书)

Ⅰ.分… Ⅱ.①樊…②姚…③佟… Ⅲ.①高等化学:光化学-研究生-教材②材料科学:功能材料-研究生-教材 Ⅳ.O644.1 TB39

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第099278号

责任编辑:杨 震 袁 琦 沈晓晶 / 责任校对:刘小梅

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

http://www.sciencep.com

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年1月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2009年1月第一次印刷 印张:54

印数:1—2 200 字数:1 249 000

定价:128.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《中国科学院研究生教学丛书》总编委会

《中国科学院研究生教学丛书》化学学科编委会

《中国科学院研究生教学丛书》序

在21世纪曙光初露，中国科技、教育面临重大改革和蓬勃发展之际，《中国科学院研究生教学丛书》——这套凝聚了中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血的研究生教材面世了。相信这套丛书的出版，会在一定程度上缓解研究生教材不足的困难，对提高研究生教育质量起着积极的推动作用。

21世纪将是科学技术日新月异，迅猛发展的新世纪，科学技术将成为经济发展的最重要的资源和不竭的动力，成为经济和社会发展的首要推动力量。世界各国之间综合国力的竞争，实质上是科技实力的竞争。而一个国家科技实力的决定因素是它所拥有的科技人才的数量和质量。我国要想在21世纪顺利地实施"科教兴国"和"可持续发展"战略，实现邓小平同志规划的第三步战略目标——把我国建设成中等发达国家，关键在于培养造就一支数量宏大、素质优良、结构合理、有能力参与国际竞争与合作的科技大军，这是摆在我国高等教育面前的一项十分繁重而光荣的战略任务。

中国科学院作为我国自然科学与高新技术的综合研究与发展中心，在建院之初就明确了出成果出人才并举的办院宗旨，长期坚持走科研与教育相结合的道路，发挥了高级科技专家多、科研条件好、科研水平高的优势，结合科研工作，积极培养研究生；在出成果的同时，为国家培养了数以万计的研究生。当前，中国科学院正在按照江泽民同志关于中国科学院要努力建设好"三个基地"的指示，在建设具有国际先进水平的科学研究基地和促进高新技术产业发展基地的同时，加强研究生教育，努力建设好高级人才培养基地，在肩负起发展我国科学技术及促进高新技术产业发展重任的同时，为国家源源不断地培养输送大批高级科技人才。

质量是研究生教育的生命，全面提高研究生培养质量是当前我国研究生教育的首要任务。研究生教材建设是提高研究生培养质量的一项重要的基础性工作。由于各种原因，目前我国研究生教材的建设滞后于研究生教育的发展。为了改变这种情况，中国科学院组织了一批在科学前沿工作，同时又具有相当教学经验的科学家撰写研究生教材，并以专项资金资助优秀的研究生教材的出版。希望通过数年努力，出版一套面向21世纪科技发展、体现中国科学院特色的高水平的研究生教学丛书。本丛书内容力求具有科学性、系统性和基础性，同时也兼顾前沿性，使阅读者不仅能获得相关学科的比较系统的科学基础知识，也能被引导进入当代科学研究的前沿。这套研究生教学丛书，不仅适合于在校研究生学习使用，也可以作为高校教师和专业研究人员工作和

学习的参考书。

“桃李不言，下自成蹊。”我相信，通过中国科学院一批科学家的辛勤耕耘，《中国科学院研究生教学丛书》将成为我国研究生教育园地的一丛鲜花，也将似润物春雨，滋养莘莘学子的心田，把他们引向科学的殿堂，不仅为科学院，也为全国研究生教育的发展作出重要贡献。

前　言

我国分子光化学的系统研究与教学已有近三十年。从20世纪80年代开始，中国科学院感光化学研究所、中国科学院理化技术研究所和中国科学院化学研究所等陆续开展了分子光化学与功能材料，特别是光功能材料的研究。在国家高技术研究发展计划（“863”计划）和国家重点基础研究发展计划（“973”计划）、国家自然科学基金委员会和中国科学院的支持下取得了一系列基础性、创新性和前沿性成果。本书从分子光化学的现代理论出发，着眼于当代材料科学的发展趋势和前沿状况；以光功能材料科学的研究成果为中心，从材料分子的微观物理化学性质出发，着眼于材料的综合功能和光、电等多功能集成性质开展论述，同时，还简明地介绍了相关光、电子器件的基本原理和构建方法。

本书由佟振合院士、姚建年院士、徐建华教授、朱晋昌研究员和樊美公研究员等二十余位学者专家执笔撰写。本书既是一本现代分子光化学理论的比较全面的综合论述，又是光功能材料科学前沿研究成果的系统总结和评述。

近几年国内已经出版了光化学和功能材料领域的一些专著、译著和教学用书。例如，樊美公等著，《光化学基本原理和光子学材料科学》，2001，科学出版社；吴世康编著，《超分子光化学导论》，2005，科学出版社；张建成、王元夺编著，《现代光化学》，2006，化学工业出版社；朱道本主编，《功能材料化学进展》，2005，化学工业出版社。将分子光化学与光功能材料科学相结合的专著、高等教育教材和参考书在国内外实属创新之举。

本书内容大致分为三部分。第一部分，现代分子光化学基础理论综合分析与论述，共分五章：分子光化学导论；分子激发态的产生及其分子内物理衰变理论；激发态的能量转移（也称能量传递）与电子转移理论；激发态反应动力学，特别侧重瞬态过程，涉及皮秒和飞秒超快过程动力学；光反应中间体和高级激发态的化学，特别侧重分步和同步多光子光解过程的实验方法和相关理论分析。第二部分，典型的光化学反应机制讨论，只选择三个重要反应：光氧化反应，这是一个既具有重要理论意义，又具有广泛应用价值，与国民经济和人民生活密切相关的科学问题；光环合加成反应理论和中间体的捕获，涉及有机化学中的重要理论问题，特别侧重分步光环合加成反应；双键的异构化反应，它是众多高技术、新材料的基础。第三部分，典型光功能材料的综合论述。讨论这部分内容时，既强调不同材料的特点，又关注不同类型材料的共性，试图将不同类型的材料，彼此又有密切联系的材料放在一起进行讨论，共有九章。主要包括了有机光致发光材料与电致发光材料；光致发光涉及分子激发态的形成和衰变，激发态的能量传递、电子转移和分子开关，荧光探针和传感器件等。高性能光致发光分子，往往在电致发光材料中获得应用，电致发光材料的应用已经出现了十分诱人的前景。有机光致变色与电致变色材料对于有效调控材料的颜色，开发新型器件具有重要意义，这种讨论方式是在其他专著中没有见过的。有机光折变材料在全息实时存储器、光像放大器、振荡器、相位共轭器、空间调制器以及在光学信息处理和光学计算技术方面具有重要应用前景。另一个新领域是有机金属配合物光功能材料的论述。最后几章是对于近十余年来出现的若干新型光功能材料与器件的讨论与评述。

其中包括非线性光学材料与微、纳米加工技术与工程，新型光信息存储材料、原理与器件，半导体、纳米材料与分子器件，有机电致发光二极管（OLED）的研究及其进展，绿色能源化学-光电转换原理、器件与太阳能的利用。总之，本书对于从事光化学基础理论教学与研究的工作者而言，不仅提供了系统而简明的理论分析，而且可以使他们清晰地看出基础理论的应用前景；本书对于从事光功能材料与器件的教学与研究的工作者而言，不仅提供了系统而简明的前沿研究状况，而且可以使他们进一步了解相关的基础理论，对于开发新材料、新器件具有重要的参考价值。

本书的所有作者衷心感谢国家科学技术学术著作出版基金的支持。感谢科技部、国家自然科学基金委员会和中国科学院对我们研究工作的支持、关心与帮助。感谢中国科学院理化技术研究所刘新厚所长对本书出版的关心与资助。感谢梁敬魁院士、张希院士和席振峰教授给予的关心支持与帮助。感谢科学出版社杨震和袁琦先生的支持与帮助。感谢一切给予本书关心、支持与帮助的同事们和学生们。

樊美公

二零零八年三月于北京，中国科学院理化技术研究所

目　录

序

前言

第 1 章　分子光化学导论 …… 1

1.1　分子轨道 …… 1

1.1.1　n 轨道 …… 2

1.1.2　π 轨道和 π^* 轨道 …… 2

1.1.3　σ 轨道和 σ^* 轨道 …… 2

1.2　电子激发态 …… 3

1.2.1　激发态的电子组态 …… 3

1.2.2　激发态的多重态 …… 3

1.2.3　激发态的能量 …… 4

1.3　激发态的产生 …… 4

1.3.1　Lambert-Beer 定律 …… 4

1.3.2　Stark-Einstein 定律 …… 5

1.3.3　吸收光谱 …… 5

1.3.4　选择定则 …… 5

1.4　激发态的衰减 …… 6

1.4.1　Kasha 规则 …… 6

1.4.2　辐射跃迁 …… 6

1.4.3　无辐射跃迁 …… 7

1.4.4　能量传递 …… 7

1.4.5　电子转移 …… 7

1.4.6　化学反应 …… 8

1.4.7　Jablonski 图解 …… 8

1.5　光化学发展的趋势 …… 8

参考文献 …… 9

第 2 章　激发态的产生及其分子内物理衰变理论 …… 10

2.1　激发态的产生及相关问题 …… 10

2.1.1　构造原理 …… 10

2.1.2　光和分子的相互作用 …… 12

2.1.3　选择规则 …… 13

2.1.4　跃迁及激发态的表示方法 …… 18

2.1.5　单重态与三重态的性质比较 …… 19

2.1.6　$n\rightarrow\pi^*$ 跃迁和 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁 …… 20

2.1.7　激发态与基态的性质比较 …… 23

2.1.8 激发态的寿命 …… 26
2.1.9 量子产率 …… 28
2.2 激发态的衰变概述 …… 29
2.3 辐射跃迁与光吸收的关系 …… 30
2.4 荧光 …… 32
2.4.1 荧光产生的条件 …… 32
2.4.2 影响荧光的主要因素 …… 33
2.4.3 荧光速率常数、强度、量子产率和荧光寿命 …… 36
2.4.4 荧光光谱和斯托克斯频移 …… 38
2.4.5 高级激发态发射的荧光 …… 39
2.5 磷光 …… 40
2.5.1 磷光的产生及磷光速率常数 …… 40
2.5.2 磷光量子产率 …… 41
2.5.3 磷光光谱 …… 42
2.5.4 室温下液态溶液中的磷光 …… 42
2.6 延迟荧光 …… 42
2.6.1 E 型延迟荧光 …… 43
2.6.2 P 型延迟荧光 …… 43
2.7 激基缔合物和激基复合物 …… 44
2.7.1 电荷转移络合物与电荷转移跃迁 …… 44
2.7.2 激基缔合物及激基复合物的形成与特征 …… 45
2.8 荧光技术的应用 …… 46
2.9 非辐射跃迁理论 …… 48
2.10 内转换 …… 50
2.10.1 速率常数 …… 50
2.10.2 量子产率 …… 51
2.11 系间窜越 …… 51
2.12 单分子过程的光物理动力学 …… 55
参考文献 …… 56
第 3 章 分子激发态能量转移与电子转移 …… 59
3.1 分子激发态能量转移 …… 59
3.1.1 引言 …… 59
3.1.2 能量转移的基本理论 …… 60
3.1.3 能量转移的典型实例 …… 72
3.1.4 能量转移的研究方法 …… 76
3.2 分子激发态电子转移 …… 83
3.2.1 引言 …… 83
3.2.2 电子转移的基本理论 …… 84
3.2.3 电子转移的研究方法 …… 96

3.2.4 能量转移与电子转移的对比 …… 107
3.3 能量转移与电子转移的竞争 …… 107
3.3.1 引言 …… 107
3.3.2 双组分体系中的能量转移和电子转移 …… 108
3.3.3 能量转移理论 …… 109
3.3.4 电子转移过程 …… 111
3.3.5 能量转移与电子转移的一般动力学处理 …… 111
3.3.6 能量向多个激发态转移 …… 111
3.3.7 能量转移与电子转移的竞争 …… 112
3.3.8 能量转移与电子转移竞争的实例 …… 113
参考文献 …… 115
第4章 分子激发态反应动力学和超快过程研究 …… 126
4.1 反应动力学基本原理 …… 126
4.1.1 分子激发态的产生 …… 126
4.1.2 激发态的失活途径 …… 127
4.1.3 激发态能量传递与电荷转移 …… 129
4.2 时间分辨光谱技术简介 …… 130
4.2.1 飞秒时间分辨吸收 …… 131
4.2.2 皮秒时间分辨荧光 …… 132
4.3 酮缺陷和链间相互作用对聚芴类分子绿光发射的影响 …… 133
4.3.1 非树状化聚芴薄膜和溶液中的发光行为 …… 133
4.3.2 带芴酮缺陷聚芴 PFN 薄膜和溶液中的发光行为 …… 135
4.3.3 树状化聚芴薄膜和溶液中的发光行为 …… 138
4.3.4 芴酮缺陷和链间相互作用的协同效应 …… 139
4.4 菌紫质光循环中视黄醛超快异构化过程 …… 141
4.4.1 近红外区的全局拟合 …… 141
4.4.2 激发态吸收 450nm 动力学曲线的分析 …… 142
4.4.3 基态漂白 540nm 动力学曲线的分析 …… 143
4.4.4 光产物 630nm 动力学曲线的分析 …… 144
4.4.5 可见区受激荧光 710nm 动力学曲线的分析 …… 144
参考文献 …… 145
第5章 光反应中间体及高级激发态的光化学 …… 150
5.1 分步双激光技术与一般光化学方法 …… 150
5.2 分步双激光技术的简介 …… 151
5.3 激发态反应中间体的荧光光谱研究 …… 152
5.3.1 自由基的荧光光谱 …… 153
5.3.2 双自由基的荧光光谱 …… 156
5.3.3 卡宾的发射光谱 …… 157
5.4 激发态中间体的瞬态吸收 …… 159

5.5 激发态中间体的单分子反应 …… 163
5.5.1 单分子光裂解反应 …… 163
5.5.2 分子内光裂解重排反应 …… 164
5.5.3 单光子光电离 …… 166
5.6 激发态反应中间体的分子间反应 …… 167
5.6.1 氧与激发态自由基之间的反应 …… 168
5.6.2 激发态自由基同烯烃的反应 …… 168
5.6.3 激发态自由基同电子受体之间的反应 …… 169
5.6.4 激发态自由基同电子给体之间的反应 …… 170
5.6.5 卡宾的分子间反应 …… 170
5.7 高级激发态 …… 172
5.7.1 高级激发态——光物理 …… 173
5.7.2 高级激发态的光化学 …… 183
5.8 多光子过程理论 …… 190
5.8.1 微扰方法 …… 190
5.8.2 格林函数方法 …… 200
参考文献 …… 205
第6章 光氧化反应 …… 211
6.1 引言 …… 211
6.1.1 氧原子和氧分子的电子结构和化学活性 …… 211
6.1.2 光氧化反应的分类 …… 212
6.2 自动氧化反应 …… 213
6.2.1 自动氧化反应的动力学 …… 213
6.2.2 引发 …… 216
6.2.3 链传递 …… 217
6.2.4 链终止 …… 218
6.2.5 抗氧化剂 …… 220
6.2.6 多不饱和脂肪酸的自动氧化 …… 226
6.2.7 支链反应 …… 231
6.2.8 金属催化的自动氧化反应 …… 234
6.2.9 氮氧自由基催化的自动氧化反应 …… 235
6.3 单重态氧反应 …… 237
6.3.1 单重态氧的基本性质 …… 237
6.3.2 单重态氧的产生 …… 239
6.3.3 单重态氧的化学反应 …… 242
6.3.4 杂环化合物的单重态氧反应 …… 252
6.4 电子转移光氧化反应 …… 264
6.4.1 经激发态反应物与氧的 CTC 或经激发态反应物与基态氧的电子转移进行的光氧化反应 …… 265

6.4.2 经基态反应物与单重态氧进行电子转移而进行的光氧化反应 …… 271
6.4.3 光诱导电子转移反应 …… 276
6.4.4 激发态电子受体敏化剂引发的光氧化反应 …… 278
6.5 分子筛以及某些超分子体系中的光氧化反应 …… 303
6.5.1 分子筛中的光氧化反应 …… 303
6.5.2 其他超分子体系中的光氧化反应 …… 306
6.6 与单重态氧反应有关的化学发光现象 …… 308
6.6.1 过氧化物反应中产生的单重态氧的化学发光 …… 308
6.6.2 产生化学发光的能量要求 …… 309
6.6.3 二氧杂环丁烷体系的化学发光 …… 310
6.6.4 其他 CL 体系 …… 315
6.6.5 化学发光在分析化学中的应用 …… 318
6.7 生物体系中的光氧化反应 …… 319
6.7.1 DNA 的氧化损伤 …… 319
6.7.2 蛋白质的氧化损伤 …… 327
6.7.3 光化学疗法 …… 331
参考文献 …… 347
第 7 章 双键的异构化反应及其应用 …… 378
7.1 碳-碳双键的异构化反应 …… 378
7.1.1 一般理论分析 …… 378
7.1.2 基态顺-反热异构化反应 …… 379
7.1.3 光异构化或激发态异构化反应 …… 380
7.2 氮-氮双键的异构化 …… 392
7.2.1 偶氮苯类化合物 …… 392
7.2.2 氨基偶氮苯类型 …… 393
7.2.3 假 1,2-二苯乙烯类型 …… 393
7.2.4 偶氮苯的光异构化机制 …… 394
7.3 碳-氮双键的异构化 …… 397
7.3.1 含一个双键的异构化 …… 397
7.3.2 碳-氮双键的单向光异构化 …… 398
7.3.3 含两个碳-氮双键化合物的异构化 …… 398
7.4 甲嵌衍生物的异构化反应 …… 399
7.5 双键异构化的应用 …… 401
7.5.1 离子识别 …… 401
7.5.2 对映体的分离 …… 401
7.5.3 光控蛋白和多肽的结构 …… 402
7.5.4 光控树枝状化合物的定向药物输送 …… 402
7.5.5 偶氮苯的异构化在光控分子机器中的应用 …… 402
7.5.6 含偶氮苯衍生物的液晶材料的研究 …… 403

参考文献 …… 403
第 8 章 光环合加成反应理论和反应中间体的捕获 …… 405
8.1 碳-碳双键之间的分步光环合加成反应 …… 405
8.1.1 芳烃中碳-碳不饱和键的光环合加成反应 …… 407
8.1.2 α,β-烯酮的光环合加成反应 …… 409
8.2 羰基和硫羰基参与的分步光环合加成反应 …… 412
8.3 含碳氮双键化合物的分步光环合加成反应 …… 416
8.4 协同光环合加成反应 …… 428
参考文献 …… 431
第 9 章 光诱导电子转移和电荷转移及其在荧光化学敏感器中的应用 …… 435
9.1 概述 …… 435
9.2 分子内共轭的电荷转移化合物的辐射衰变和非辐射衰变 …… 436
9.3 光诱导电子转移及其在荧光化学敏感器工作机制中的重要性 …… 444
9.4 荧光化学敏感器(或称传感器)的研究 …… 450
9.4.1 报告器 …… 451
9.4.2 替续器 …… 454
9.4.3 接受体的原理和设计 …… 455
9.4.4 荧光化学传感器 …… 467
参考文献 …… 476
第 10 章 有机光致变色与电致变色材料 …… 481
10.1 有机光致变色材料 …… 481
10.1.1 光致变色概述 …… 481
10.1.2 俘精酸酐家族化合物 …… 486
10.1.3 二芳基乙烯类光致变色体系 …… 508
10.1.4 吡喃类化合物 …… 517
10.1.5 螺吡喃和螺噁嗪 …… 525
10.1.6 光致变色席夫碱 …… 538
10.1.7 特殊环境中的光致变色 …… 543
10.2 电致变色材料 …… 559
10.2.1 引言 …… 559
10.2.2 电致变色材料的基础参数 …… 559
10.2.3 在共扼高分子中电致变色的形成机制 …… 560
10.2.4 电致变色高分子的表征方法 …… 561
10.2.5 电致变色高分子的多重颜色调控 …… 565
10.2.6 高分子电致变色器件 …… 571
10.2.7 展望 …… 573
10.3 光致变色与电致变色双功能材料 …… 574
10.3.1 二芳基乙烯类双功能材料 …… 574
10.3.2 螺噁嗪类双功能材料 …… 576

10.4 光致变色与电致变色材料的应用…… 578
参考文献…… 581
第 11 章 高分子光折变材料研究进展 …… 605
11.1 概述…… 605
11.2 高分子光折变材料的必要组分及性能表征…… 607
11.2.1 高分子光折变材料的必要组分及相互间能级关系 …… 607
11.2.2 高分子光折变材料的性能表征 …… 608
11.2.3 外电场对高分子光折变材料的影响 …… 611
11.3 高分子光折变材料…… 611
11.3.1 以非线性光学聚合物为基础的高分子光折变材料 …… 612
11.3.2 以光导性聚合物为基础的高分子光折变材料…… 616
11.3.3 全功能型高分子光折变材料 …… 619
11.3.4 无定形小分子光折变材料…… 623
11.4 高分子光折变材料中的取向增强作用…… 624
11.5 高分子光折变材料展望…… 626
参考文献…… 627
第 12 章 分子基光功能配合物材料的光化学与光物理 …… 631
12.1 配合物中的电子激发态…… 631
12.1.1 配体内的电荷跃迁 …… 632
12.1.2 金属中心的电荷跃迁 …… 632
12.1.3 配体到配体的电荷跃迁 …… 632
12.1.4 配体到金属的电荷跃迁 …… 632
12.1.5 金属到配体的电荷跃迁 …… 633
12.1.6 金属-金属到配体的电荷跃迁 …… 633
12.1.7 其他类型的电荷跃迁 …… 633
12.2 金属有机配合物的光取代反应机制…… 633
12.2.1 压力对光诱导取代反应的影响 …… 634
12.2.2 $M(CO)_4(phen)$和 PR_3 的光诱导取代反应机制 …… 635
12.3 光致发光的 Pt(II)多联吡啶配合物…… 642
12.3.1 多联吡啶 Pt(II)配合物的电子光谱 …… 643
12.3.2 光致发光多联吡啶 Pt(II)配合物 …… 644
12.3.3 光致发光多联吡啶 Pt(II)配合物的应用…… 645
12.4 d^{10}电子构型铜(I)和金(I)配合物的结构和光物理性质…… 648
12.4.1 $Cu(NN)_2^+$ 和 $Cu(PP)_2^+$ 类配合物 …… 649
12.4.2 光致近紫外高能发射的 $Au_2(dcpm)_2(Y)_2$($Y=ClO_4^-$、PF_6^-、$CF_3SO_3^-$)配合物 … 651
参考文献…… 653
第 13 章 有机非线性光学材料与微纳米结构加工 …… 661
13.1 非线性光学效应的基本原理…… 661
13.1.1 电介质中的光诱导极化和物质的非线性光学响应 …… 661

13.1.2 非线性光学效应与应用 …… 662
13.2 有机非线性光学材料 …… 663
13.2.1 有机非线性光学分子的分子设计 …… 663
13.2.2 有机二阶非线性光学材料 …… 668
13.2.3 有机三阶非线性光学材料 …… 676
13.2.4 有机高分子非线性光学材料应用 …… 682
13.3 激光微纳米结构加工技术与应用 …… 682
13.3.1 双光子过程 …… 682
13.3.2 激光微纳米加工的基本原理 …… 683
13.3.3 双光子聚合加工材料 …… 684
13.3.4 双光子微纳米结构加工 …… 688
13.3.5 微纳米结构的应用前景 …… 692
参考文献 …… 692
第14章 新型光存储原理、材料与器件 …… 702
14.1 光子型光存储的原理和类型 …… 703
14.1.1 光谱烧孔光存储 …… 703
14.1.2 电子俘获光存储 …… 704
14.1.3 光折变光存储 …… 705
14.1.4 光致变色光存储 …… 705
14.2 光子型光存储的记录方式 …… 705
14.2.1 斑点式 …… 705
14.2.2 矢量式 …… 706
14.2.3 阵列式 …… 706
14.2.4 全息光栅式 …… 706
14.3 有机和生物分子光致变色材料用于光存储 …… 706
14.4 可擦重写光致变色光盘 …… 709
14.5 双色光致变色材料双波长光存储 …… 710
14.6 光致各向异性用于光存储 …… 713
14.7 双光子三维光存储 …… 717
14.7.1 双光子三维光存储原理 …… 717
14.7.2 双光子三维光存储方式 …… 718
14.7.3 光致变色双光子三维光存储材料 …… 719
14.8 光子型光存储发展方向 …… 721
参考文献 …… 722
第15章 半导体纳米材料与复合材料 …… 724
15.1 概述 …… 724
15.2 过渡金属氧化物半导体光致变色材料 …… 725
15.2.1 简介 …… 725
15.2.2 MoO_3、WO_3 的光致变色 …… 726

15.2.3 小结 …………………………………………………………………… 732
15.3 无机/有机复合光致变色材料 …………………………………………… 732
15.3.1 光致变色机制 ……………………………………………………… 732
15.3.2 多酸的烷基铵盐 …………………………………………………… 734
15.3.3 自组装多层光致变色超薄膜 ……………………………………… 735
15.3.4 过渡金属多酸/高分子复合光致变色薄膜 ………………………… 740
15.3.5 多酸/有机胺改性的二氧化硅纳米复合薄膜 ……………………… 744
15.4 过渡金属氧化物的电致变色……………………………………………… 745
15.4.1 简介 ……………………………………………………………… 745
15.4.2 组成 ……………………………………………………………… 746
15.4.3 机制研究…………………………………………………………… 750
15.4.4 器件开发…………………………………………………………… 753
15.4.5 其他 ……………………………………………………………… 755
15.4.6 小结 ……………………………………………………………… 756
15.5 二氧化钛薄膜及纳米颗粒——环境治污明星…………………………… 756
15.5.1 简介 ……………………………………………………………… 756
15.5.2 实际应用…………………………………………………………… 758
15.6 半导体光诱导特性在绝缘体表面金属化的应用…………………………… 760
15.7 展望…………………………………………………………………… 762
参考文献…………………………………………………………………… 763
第16章 有机电致发光二极管的研究及其进展 ……………………………… 774
16.1 概述…………………………………………………………………… 774
16.2 对OLED器件功能的评价和功率效率 …………………………………… 777
16.3 OLED的发展简史……………………………………………………… 780
16.3.1 单层发光器件 ……………………………………………………… 780
16.3.2 异质结OLED的出现 ……………………………………………… 780
16.3.3 能量转移和染料掺杂的OLED …………………………………… 782
16.4 有关能量转移问题的讨论………………………………………………… 783
16.5 高分子的电致发光器件…………………………………………………… 785
16.6 有关激子的形成和三重态磷光OLED …………………………………… 786
16.7 蓝色三重态发光化合物的研究及吸热的能量转移………………………… 793
16.8 有关提高器件量子产率的进一步讨论……………………………………… 801
16.9 有关器件的输出耦合问题………………………………………………… 802
16.10 载流子的注入——决定器件功率效率的重要因素 ……………………… 803
16.10.1 电极与有机层的接触及载流子的注入 …………………………… 803
16.10.2 在电极与有机层间插入缓冲层以提高器件工作效率的问题 ……… 808
16.11 有关OLED的老化和破坏问题 ………………………………………… 810
16.12 结束语 ………………………………………………………………… 812
参考文献…………………………………………………………………… 812

第 17 章　绿色能源化学——光电化学转换太阳能 …… 815
17.1　概述 …… 815
17.2　半导体材料 …… 816
17.2.1　能带结构和导电机制 …… 816
17.2.2　费米能级和平衡载流子的统计分布 …… 817
17.2.3　光吸收性质 …… 818
17.2.4　半导体/电解液界面性质 …… 820
17.3　纳米粒子半导体 …… 822
17.3.1　光学性质 …… 822
17.3.2　电学性质 …… 825
17.4　半导体光电化学电池 …… 827
17.4.1　光能转换为电能的光电化学过程 …… 827
17.4.2　能量转换效率 …… 828
17.4.3　光稳定性能 …… 830
17.5　纳晶半导体光电化学电池 …… 831
17.5.1　半导体纳晶薄膜电极的光电化学性能 …… 832
17.5.2　半导体纳晶薄膜电极的光谱敏化 …… 835
参考文献 …… 838

第1章 分子光化学导论

光化学是研究处于电子激发态的原子、分子的结构及其物理化学性质的科学。现代分子光化学是一门多学科交叉的边缘学科,包括有机光化学、无机光化学、高分子光化学、生物光化学、光电化学和光物理等门类。现代光化学对电子激发态的研究所建立的新概念、新理论和新方法大大开拓了人们对物质认识的深度和广度,对了解自然界的光合作用和生命过程、对太阳能的利用、环境保护、开创新的反应途径、寻求新的材料提供了重要基础,在新能源、新材料和信息处理新技术等高技术领域中发挥着越来越重要的作用。国际光化学研究的新动向之一,是人们利用光化学多年来在理论上的积累,解决当前高技术发展过程中所提出的种种新的课题。例如,高效光电转换材料和太阳能的利用,高密度、大容量的光信息记录、显示和存储材料,有机非线性光学材料,有机光导和超导材料,分子电子器件,高密度的超微细加工技术等。所以,现代光化学是一门既有重大理论意义,又有应用前景的前沿学科。

本书将对光化学和光功能材料研究的一些主要问题进行讨论,为以后章节叙述的方便,本章将对光化学的一些基本原理做一介绍。

1.1 分子轨道

按 LCAO-MO(linear combination of atomic orbital-molecular orbital)法,分子轨道是由构成分子的原子价壳层的原子轨道线性组合形成的。原子轨道和分子轨道可以用电子波函数描述。例如,两个相等的原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 相互作用产生两个分子轨道:

$$\psi_1 = \phi_A + \phi_B \tag{1-1}$$

$$\psi_2 = \phi_A - \phi_B \tag{1-2}$$

其中一个分子轨道是成键的,它比原来的原子轨道更稳定,另外一个分子轨道是反键的,它比原来的原子轨道能量高。这种情况可用图1.1描述。

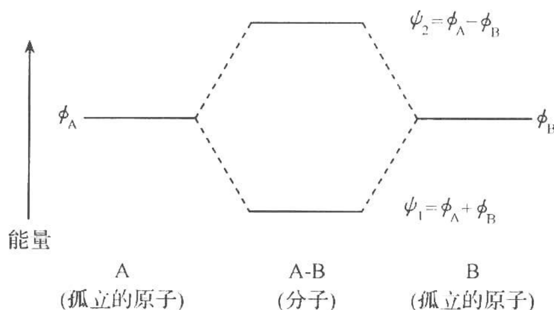


图1.1 两个相等的原子轨道的相互作用

分子光化学中主要涉及五种类型的分子轨道:未成键电子 n 轨道、成键电子 π 和 σ 轨道、反键电子 π^* 和 σ^* 轨道。

1.1.1 n 轨道

在含有杂原子的分子中，杂原子的未共用电子对在未成键轨道中，这种轨道不参与分子的成键体系。例如，在羰基化合物中，氧原子的未成键 2p 轨道（n 轨道）上有两个电子（图 1.2）。p 轨道是哑铃式的，在中心原子那里有一个节面。



图 1.2　氧原子轨道电子示意图

1.1.2 π 轨道和 π* 轨道

原子的 2p 轨道边靠边（平行）重叠，形成 π 轨道。通常这种轨道图像表示为 p 轨道的线性组合，在分子平面上有一个节面。在烯烃中，π 键电子在分子平面两侧对称分布。与 π 轨道相对应的是反键 π* 轨道。如图 1.3 所示，两个 p 轨道的线性组合产生两个分子轨道，一个是成键轨道（π），另一个是反键轨道（π*）。反键轨道能量比成键轨道能量高。

反键轨道有两个节面，一个在分子的平面（x，y）中，另一个在以 π 键相连的两个原子之间，与分子骨架（y，z）平面垂直。

与烯烃类似，羰基的 π 和 π* 轨道如图 1.3 所示。π 轨道中，电荷密度转向电负性比较强的氧原子，π* 键中电子转向碳原子。

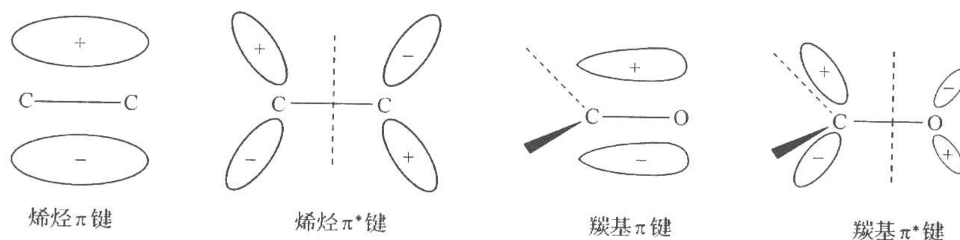


图 1.3　羰基的 π 和 π* 轨道

1.1.3 σ 轨道和 σ* 轨道

σ 轨道是组成分子骨架的轨道。σ 键比 π 键强。两个 s 轨道交盖，或一个 s 轨道和一个 p 轨道交盖，或两个 p 轨道交盖，都可以形成 σ 键。图 1.4 表示其中两种。

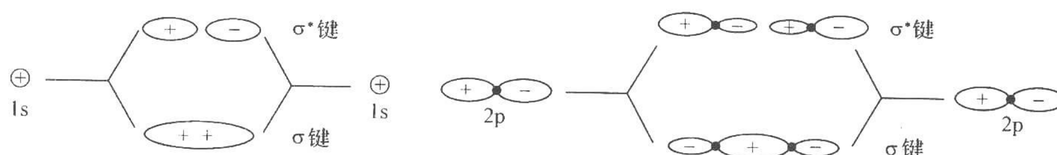


图 1.4　σ 和 σ* 轨道

1.2 电子激发态

1.2.1 激发态的电子组态

将电子填充到分子轨道上可得到分子的电子组态，例如，甲醛分子的基态可表示为

$$S_0 = (1s_O)^2(1s_C)^2(2s_O)^2(\sigma_{CH})^2(\sigma_{CH'})^2(\sigma_{CO})^2(\pi_{CO})^2(n_O)^2(\pi_{CO}^*)^0(\sigma_{CO}^*)^0 \quad (1\text{-}3)$$

式(1-3)中每个括号右上角的数字表示该轨道上的电子数目，由于与化学反应最有关的是最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)，式(1-3)可以简化为

$$S_0 = (\pi_{CO})^2(n_O)^2(\pi_{CO}^*)^0 \quad (1\text{-}4)$$

光化学中电子激发态是指将一个电子由低能轨道转移到高能轨道所形成的状态。甲醛分子中 n 轨道上的一个电子可以被激发到 π^* 轨道上，这种激发被称为 $n \rightarrow \pi^*$ ($\pi^* \leftarrow n$)跃迁。跃迁后所形成的状态称为(n,π^*)态，同样一个 π 电子可以被激发到 π^* 轨道，这种跃迁称为 $\pi \rightarrow \pi^*$ (或 $\pi^* \leftarrow \pi$)跃迁，形成的状态为(π,π^*)态。

羰基化合物的激发态、跃迁及其电子组态如下：

激发态	电子跃迁	电子组态
n,π^*	$n \rightarrow \pi^*$	$(\pi_{CO})^2(n_O)^1(\pi_{CO}^*)^1(\sigma_{CO}^*)^0$
n,σ^*	$n \rightarrow \sigma^*$	$(\pi_{CO})^2(n_O)^1(\pi_{CO}^*)^0(\sigma_{CO}^*)^1$
π,π^*	$\pi \rightarrow \pi^*$	$(\pi_{CO})^1(n_O)^2(\pi_{CO}^*)^1(\sigma_{CO}^*)^0$

1.2.2 激发态的多重态

分子或原子的多重态是在强度适当的磁场影响下，化合物在原子吸收和发射光谱中谱线的数目。分子或原子光谱中呈现(2s + 1)条谱线。这里，s 是体系内电子自旋量子数的代数和。一个电子的自旋量子数可以是$+\frac{1}{2}$或$-\frac{1}{2}$。根据泡利(Pauli)不相容原理，两个电子在同一个轨道里，必须是自旋配对的，也就是一个电子的自旋量子数是$+\frac{1}{2}$(用↑表示)，另一个一定是$-\frac{1}{2}$(用↓表示)。如果分子轨道里所有电子都是配对的(↑↓)，自旋量子数的代数和等于零，(2s+1)为 1。多重态(2s+1)是 1 的分子状态称为单重态，用符号 S 表示。大多数分子的基态都是单重态，但也有例外，最明显的是氧分子的基态是三重态。

如果分子中一个电子激发到能级较高的轨道上去，并且被激发的电子仍然保持其自旋方向不变，这时 s 仍然等于零，体系处在激发单重态。如果被激发的电子在激发时自旋方向发生了改变，不再配对，(↑↑)或(↓↓)，由于两个电子不在同一条轨道，不违背泡利原理，这时自旋量子数之和 s= 1,2s + 1 = 3，体系处在三重态，用符号 T 表示。

激发态的电子组态和多重态是决定它的化学和物理性能的两个最重要的因素。例如，(n,π^*)激发态的单重态和三重态，以及(π,π^*)三重激发态在化学反应中的性能类似于双自由基，而(π,π^*)单重态的化学性能类似于两性离子，也可以进行周环反应。羰基的激发态可用下述符号表示：

激发态	电子跃迁	电子组态
$^1(n,\pi^*)$	$n\rightarrow\pi^*$	$(\pi_{CO})^2(n_{O\uparrow})^1(\pi^*_{CO\downarrow})^1=S_1$
$^3(n,\pi^*)$	$n\rightarrow\pi^*$	$(\pi_{CO})^2(n_{O\uparrow})^1(\pi^*_{CO\uparrow})^1=T_1$
$^1(\pi,\pi^*)$	$\pi\rightarrow\pi^*$	$(\pi_{CO\downarrow})^1(n_O)^2(\pi^*_{CO\downarrow})^1=S_2$
$^3(\pi,\pi^*)$	$\pi\rightarrow\pi^*$	$(\pi_{CO\uparrow})^1(n_O)^2(\pi^*_{CO\uparrow})^1=T_2$

1.2.3 激发态的能量

激发态的能量是决定激发态的化学和物理性质的另一个最重要的因素。一个分子的各种激发态的能量常用状态能级图来表示，图 1.5 中将单重态和三重态分别按能量高低的顺序排列起来，并按顺序编号，其中 S_0 表示分子的基态。为清楚起见，将不同多重态分别排列。

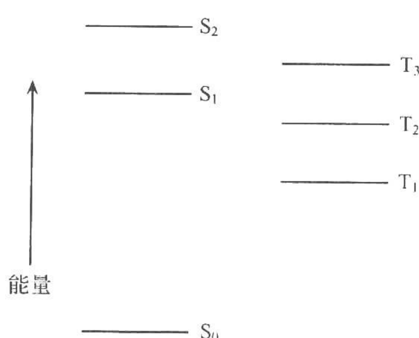


图 1.5 状态能级图

由图 1.5 可以看出，对于同一电子组态的激发态，单重激发态的能量比三重激发态的能量要高，这是因为自旋相同的电子间的排斥力比自旋不同的电子间的排斥力小，这和洪德(Hund)规则——原子的电子组态应具有最大的多重度——是一致的。单重和三重激发态的能量差值的大小取决于所涉及轨道的空间重叠程度。当电子占据的轨道空间不重叠时，如羰基化合物的(n,π^*)激发态，单重态-三重态的能量差别小，一般为 5～10kcal① /mol；当占据的轨道空间重叠时，如(π,π^*)激发态，单重态-三重态的能量差值较大，一般为30～70kcal /mol。

1.3 激发态的产生

有多种方法可以将基态的分子激发到激发态，如放电、电离辐射、化学激活(化学发光)等，但光化学中最常用的方法是分子吸收光产生激发态。本节主要讨论光激发。

1.3.1 Lambert-Beer 定律

在正常情况下，化合物的吸收特性可以用下述方程表示：

$$I=I_0\cdot 10^{-\varepsilon cl}\text{或}\lg(I_0/I)=\varepsilon cl \tag{1-5}$$

式中，I_0 为入射单色光的强度；I 为透射光的强度；c 为样品浓度；l 为通过样品的光程长度；消光系数 ε 为与化合物性质和所用光的波长有关的常数。当 c 用摩尔单位，l 用厘米时，ε 为摩尔消光系数。

只要不采用强度很大的光(如激光)，Lambert-Beer 经验定律一般是适用的。用强光时，光照区域内的分子有一部分不是处于基态而是处于激发态，此时 Lambert-Beer 定律不适用。

---

① 1cal=4.184J。

1.3.2 Stark-Einstein 定律

在光化学发展的早期，Grotthus 和 Draper 提出“只有被分子吸收的光才可以引起光化学变化”。Stark 和 Einstein 用量子理论进一步完善了这个定律，提出“一个分子在吸收一个光子后即生成电子激发态”。在一般情况下，光化学反应是符合这个规律的，但在某些情况下则不然。例如，近年来发现用强激光束进行照射，一个分子可以连续吸收两个光量子，生成激发态。

1.3.3 吸收光谱

有机分子在溶液中的吸收光谱是在紫外-可见光谱仪上测定的。紫外光谱仪记录谱带强度和波长(nm)或波数(cm^{-1})的函数关系。最大吸收波长的摩尔消光系数是吸收带强度的一个量度。应用 Beer 定律可以得到吸收带强度。吸收强度可以更准确地用积分吸收强度表达，它是由全谱带范围内积分得到的。

$$\text{积分吸收强度} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon \mathrm{d}\nu \tag{1-6}$$

式中，ν_1 和 ν_2 是吸收带边界的界限，以波数表示。

积分吸收强度与描述电子跃迁强度的基本理论单位振动强度 f 有关，最大允许的跃迁的振动强度的数值是 1。应用这个方程式可以计算任何一个吸收带的振动强度，并且可以将这个计算值与 1 比较，来判断产生这一能带的电子跃迁是允许的还是禁阻的。

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon \mathrm{d}\nu \tag{1-7}$$

1.3.4 选择定则

一种电子跃迁是允许的还是禁阻的取决于跃迁过程中分子的几何形状和动量是否改变、电子的自旋是否改变、描述分子轨道的波函数是否对称以及轨道空间重叠的程度。

1. Frank-Condon 原理

由于质量的差别，组成分子的原子核的运动比电子的运动要慢得多，电子跃迁一般在 10^{-15}s 完成，在这个时间间隔内，原子核可以看做是不动的，即电子跃迁过程中，分子的几何形状和动量不变，这就是 Frank-Condon 原理。符合这个原理的跃迁是允许的，违背这个原理的跃迁是禁阻的。

2. 自旋选择定则

在电子跃迁过程中电子的自旋不能改变，符合这一规则的跃迁，如单重态→单重态、三重态→三重态跃迁是允许的，违背这一规则的跃迁，如单重态→三重态、三重态→单重态跃迁是禁阻的。

3. 宇称禁阻

宇称禁阻是由跃迁所涉及的轨道的对称性决定，分子轨道的对称性取决于描述分子轨道的波函数在通过一个对称中心反演时符号是否改变。波函数分为对称的(g)和反对

称的(u)两类。通过对称中心反演,分子轨道的波函数改变符号,称为反对称的;如果不改变符号,称为对称的。选择规则指出 $u \to g$ 和 $g \to u$ 的跃迁是允许的,而 $g \to g$ 和 $u \to u$ 的跃迁是禁阻的。例如,乙烯的分子中,π 轨道是反对称的,σ 和 π^* 轨道是对称的,因此,乙烯的 $\pi \to \pi^*$ ($u \to g$)跃迁是允许的,而 $\sigma \to \pi^*$ 跃迁($g \to g$)是禁阻的(图 1.6)。

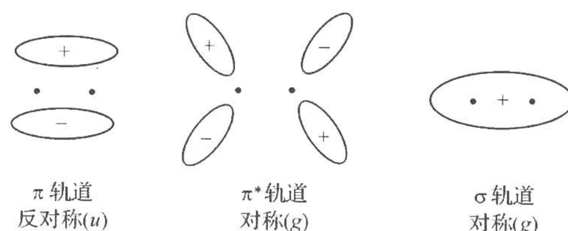


图 1.6 乙烯的 π、π^*、σ 轨道

4. 轨道重叠

如果电子跃迁涉及的两个轨道在空间的同一区域,即相互重叠,这种跃迁是允许的,否则是禁阻的。例如,羰基化合物的 $\pi \to \pi^*$ 跃迁是允许的,而 $n \to \pi^*$ 跃迁是禁阻的。

一种电子跃迁,只有被上述所有选择定则允许,这种跃迁才是允许的;如果被其中一个选择定则禁阻,这种跃迁发生的可能性就很小。

1.4 激发态的衰减

1.4.1 Kasha 规则

基态分子吸收一个光子生成单重激发态,依据吸收光子的能量大小,生成的单重激发态可以是 S_1,S_2,S_3…由于高级激发态之间的振动能级重叠,S_2、S_3 等会很快失活到达最低单重激发态 S_1,这种失活过程一般只需 10^{-13} s,然后由 S_1 再发生光化学和光物理过程。同样,高级三重激发态(T_2,T_3…)失活生成最低三重激发态 T_1 也很快。所以,一切重要的光化学和光物理过程都是由最低激发单重态(S_1)或最低激发三重态(T_1)开始的,这就是 Kasha 规则。

激发态分子失活回到基态可以经过下述光化学和光物理过程:辐射跃迁、无辐射跃迁、能量传递(也称为能量转移)、电子转移和化学反应。

1.4.2 辐射跃迁

分子由激发态回到基态或由高级激发态到达低级激发态,同时发射一个光子的过程称为辐射跃迁,包括荧光和磷光。

1. 荧光

荧光是多重度相同的状态间发生辐射跃迁产生的光,这个过程速度很快。有机分子的荧光通常是 $S_1 \to S_0$ 跃迁产生的,虽然有时也可以观察到 $S_2 \to S_0$(如薁或某些硫代羰基化合物)的荧光。当然由高级激发三重态到低级激发三重态的辐射跃迁也产生荧光。

2. 磷光

磷光是不同多重度的状态间辐射跃迁的结果，典型跃迁为 $T_1 \rightarrow S_0$；$T_n \rightarrow S_0$ 则很少见。这个过程是自旋禁阻的，因此和荧光相比，其速度常数要小得多。

1.4.3 无辐射跃迁

激发态分子回到基态或者高级激发态到达低级激发态，但不发射光子的过程称为无辐射跃迁。无辐射跃迁发生在不同电子态的等能的振动-转动能级之间，即低级电子态的高级振动能级和高级电子态的低级振动能级间耦合，跃迁过程中分子的电子激发能变为较低级电子态的振动能，由于体系的总能量不变，不发射光子。这种过程包括内转换和系间窜越。

1. 内转换

内转换是相同多重度的能态之间的一种无辐射跃迁，跃迁过程中电子的自旋不改变。如 $S_m \rightarrow S_n$ 或 $T_m \rightarrow T_n$，这种跃迁是非常迅速的，只需 10^{-12} s。

2. 系间窜越

系间窜越是不同多重度的能态之间的一种无辐射跃迁。跃迁过程中一个电子的自旋反转，如 $S_1 \rightarrow T_1$ 或 $T_1 \rightarrow S_0$。

1.4.4 能量传递

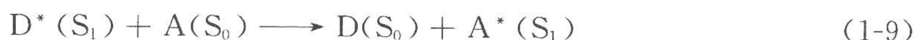
激发态分子另一条失活的途径是能量传递，即一个激发态分子（给体 D^*）和一个基态分子（受体 A）相互作用，结果给体回到基态，而受体变成激发态的过程。



$$D^* + A \longrightarrow D + A^* \tag{1-8}$$

能量传递过程也要求电子自旋守恒，因此只有下述两种能量传递具有普遍性：

单重态-单重态能量传递：



$$D^*(S_1) + A(S_0) \longrightarrow D(S_0) + A^*(S_1) \tag{1-9}$$

三重态-三重态能量传递：

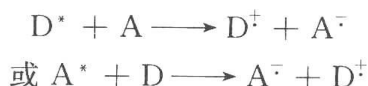


$$D^*(T_1) + A(S_0) \longrightarrow D(S_0) + A^*(T_1) \tag{1-10}$$

能量传递的机制分为两种——共振机制和电子交换机制。前者适用于单重态-单重态能量传递，后者既适用于单重态-单重态能量传递，又适用于三重态-三重态能量传递。

1.4.5 电子转移

激发态的分子可以作为电子给体，将一个电子给予一个基态分子，或者作为受体从一个基态分子得到一个电子，从而生成离子自由基对。



$$D^* + A \longrightarrow D^{\dot{+}} + A^{\dot{-}}$$

$$\text{或 } A^* + D \longrightarrow A^{\dot{-}} + D^{\dot{+}}$$

激发态分子的 HOMO 上只填充了一个电子，很容易再接受另一个电子。另外，LUMO 上的高能电子很容易给出，所以，许多情况下，与基态分子相比，激发态分子既是很好

的电子受体，又是很好的电子给体，这就使得电子转移成为激发态失活的一条非常重要的途径。

1.4.6 化学反应

激发态分子失活的另一条最重要的途径是发生化学反应生成基态产物，这一过程是光化学研究的主要内容，本书的许多章节涉及某些重要的光化学反应。

1.4.7 Jablonski 图解

上述激发态失活的过程可总结在 Jablonski 图中(图 1-7)，该图表示出体系状态转变时可能出现的光化学和光物理过程。

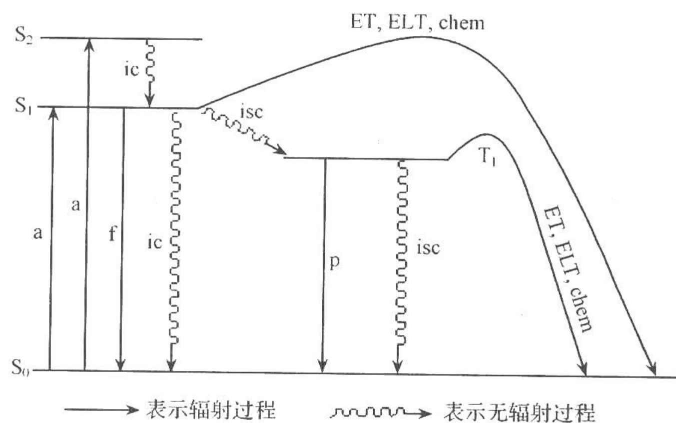


图 1.7 Jablonski 图解

a. 吸收；f. 荧光；p. 磷光；ic. 内转换；isc. 系间窜越；
ET. 能量传递；ELT. 电子转移；chem. 化学反应

1.5 光化学发展的趋势

国际上光化学的研究已经进入了一个新的阶段，光化学发展的新趋势是：第一，在研究的时间尺度上，使用的手段正由稳态向瞬态发展，时间分辨技术(包括时间分辨的吸收光谱和发射光谱即闪光光解，时间分辨的 NMR、EPR、IR、拉曼光谱)的出现和普及，使人们更深刻地认识光化学和光物理的机制已成为可能。第二，在研究的空间尺度上，正由分子层次向分子以上层次发展，分子光化学和超分子光化学紧密地相结合。第三，有应用前景的基础研究正在加强，光化学在理论上的研究成果加速向高技术转化。今后光化学的重点研究内容将是：

超分子光化学和光物理，包括分子间的弱相互作用；光功能超分子化合物的设计、合成；超分子体系中电子转移和能量传递以及通过化学键进行能量传递和电子转移的理论；分子的组装和组装体光化学和光物理特性；环状配体、分子聚集体和底物形成的主客体化合物中分子的识别及其光化学和光物理。

生物光化学，包括天然色素的结构和功能；植物光合作用的能量传递及模拟；天然和合成光疗药物的光疗机制的研究。

合成光化学，包括以洁净、节能、节约为目标的光化学合成新途径、新方法和新技术，特别注意研究利用特殊微环境以及远程光敏手段提高反应选择性的可能性。

光电化学和光催化，包括新型复合光电化学太阳能转换体系；高活性纳米光催化剂的合成和改性；纳米半导体光催化机制；利用太阳光光催化治理环境污染。

结合若干高新技术领域进行有关的光化学基础性研究，包括太阳能的光化学转换和光电转换与储存，新型光记录、存储和显示材料，微细光刻蚀技术，有机非线性光学材料，有机光电子材料及分子器件等。

本书的各章节将对上述的基本问题进行阐述。

参考文献

[1] Turro N J. Moden Molecular Photochemistry. New York: Benjamin, 1978

[2] Arnold D R et al. Photochemistry, an Introduction. New York: Academic Press Inc, 1974

[3] 高振衡. 有机光化学. 北京：人民教育出版社，1979

[4] Barltrop J A, Coyk J D. 光化学原理. 宋心琦等译. 北京：清华大学出版社，1981

（本章作者：佟振合）

第2章　激发态的产生及其分子内物理衰变理论

光化学是研究激发态的结构及其物理和化学特性的科学。为此我们首先要明确激发态的科学定义及激发态产生的相关问题。

2.1　激发态的产生及相关问题

原子与化合物通常所处的低能稳定状态，我们称之为基态。在光化学研究中，化合物主要是通过吸收紫外或可见光而形成激发态的。为了理解吸收光子后所引起的物质结构的变化，我们首先要了解构成物质所遵从的基本原理之一——构造原理。

2.1.1　构造原理

构造原理(aufbau principle)也称建造原理，就是电子在原子或分子中排布所遵循的规则，它包括能量最低原理、泡利不相容原理和洪德规则。

1）能量最低原理

电子在原子或分子中将优先占据能量最低的轨道。在不违背泡利不相容原理的前提下，在原子或分子的每个轨道上最多只能容纳两个电子。电子将按轨道的能量排序，从低能轨道到高能轨道逐一充填。当然这里所说的“轨道”实际是描述电子运动的波函数。化学中的轨道都是单电子波函数，简化类比为轨道或“轨函”，它所对应的单电子能量则称为能级。形象地说，它表示了电子在原子或分子中存在概率最大的空间。“轨道”只是描述电子在原子或分子中运动的波函数的通俗称谓。

2）泡利不相容原理

在原子或分子中，处于同一轨道中的2个电子的自旋方向必须相反。用量子化学的语言来说，就是在同一原子或分子中，不能有两个电子具有完全相同的4个量子数。即在同一原子或分子中，描述一个电子运动的主量子数n(决定电子离核运动的平均距离)、角量子数l(决定电子在空间的角度分布与电子云的形状)、磁量子数m(决定电子的不同取向和电子云的伸展方向)和自旋量子数m_s(描述自旋角动量沿磁场方向的分量)不能与其他电子的4个量子数完全相同。在原子中，描述同一轨道中的两个电子的主量子数n、角量子数l和磁量子数m都是相同的。因此，描述其自旋运动的自旋量子数m_s必须不同。自旋量子数m_s只有$+\frac{1}{2}$和$-\frac{1}{2}$两种可能，也通用希腊字母α和β来表示电子的两种可能的自旋方向。在原子或分子的能级中，更常用向上和向下的箭头来表示电子的两种自旋方向，如图2.1和图2.2中所示。

3）洪德规则

在同一原子或分子中，若存在能量相同的轨道(称为等价轨道或简并轨道)，电子将以自旋平行的方式分占尽可能多的轨道。当等价轨道上的电子处于全充满或半充满时，原

子的能量较低，比较稳定。

实际上，这三条原则都是为了保证原子或分子处于最低能量状态。也就是说，当原子或分子中电子的排布完全遵从构造原理时，原子和分子将处于最低能量状态。否则，它们将处于能量较高的状态。

当一个分子中的所有电子的排布都遵从构造原理所包含的三条原则时，此分子被称为处于基态(ground state)。基态是分子的低能和稳定状态。相反，当一个分子中的电子排布不完全遵从构造原理时，此分子被称为处于电子激发态(excited state)。显然，激发态是分子的高能和不稳定状态。基态和激发态电子排布上的区别可从图 2.1 和图 2.2 清楚地看出。

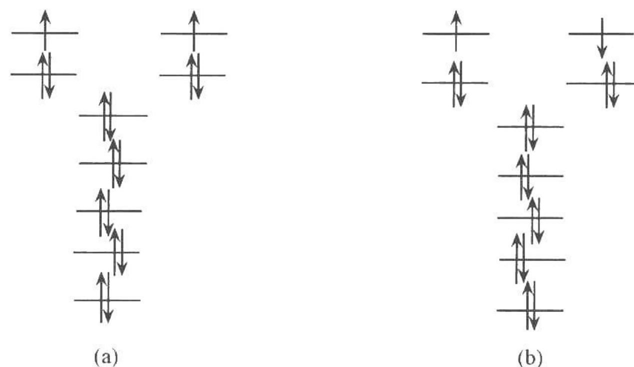


图 2.1　O_2 分子的基态(a)和第一激发态(b)的电子排布

在图 2.1(a)和图 2.2 (a)中，氧和甲醛分子中的电子排布都是遵从构造原理的三条规则的，所以图 2.1(a)和图 2.2(a)分别表示的是氧分子和甲醛分子基态时的电子排布。在图 2.1(b)中，氧分子的电子排布不遵从洪德规则。因此，图 2.1(b)所示的氧分子是其激发态的一种电子排布。图 2.2(b)及图 2.2(c)所示的甲醛分子，都不完全遵从构造原理，各有一个电子进入了更高的能级，而次高的能级却并未充满电子。在图 2.2(b)中，两个单占据的轨道中的电子的自旋方向是相反的，而图 2.2(c)中两个单占据轨道中的电子的自旋方向是相同的，所以它们表示的是不同能量状态的甲醛分子。

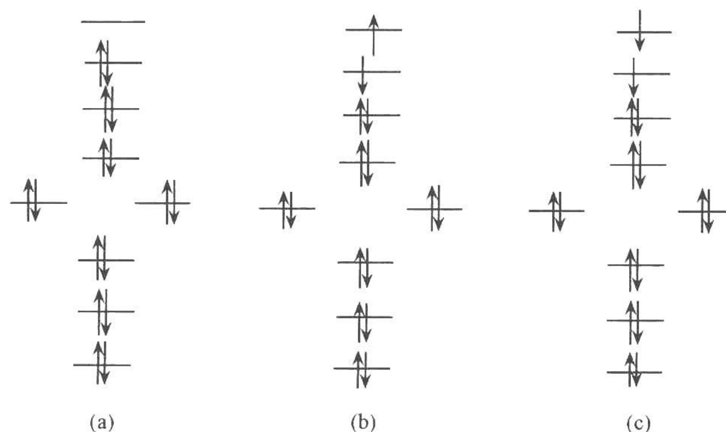


图 2.2　甲醛分子的电子排布

(a) 基态；(b) 第一激发单重态；(c) 第一激发三重态

依据分子轨道能级自低到高的顺序，可以将甲醛分子基态时的电子排布写为

$$(1s_O)^2(2s_C)^2(2s_O)^2(\sigma_{CH})^2(\sigma'_{CH})^2(\sigma_{CO})^2(\pi_{CO})^2(n_O)^2 \tag{2-1}$$

式(2-1)可简写为

$$\psi_{CH_2O} = k(\pi_{CO})^2(n_o)^2$$

式中,k 为未被写出的内层电子,这些内层电子在光化学和光物理活动中未受扰动。这种电子在分子或原子中的排布被称为电子组态(electronic configuration)。在图 2.2(b)及图 2.2(c)中,在能量最高的两个能级(轨道)上都只是各有一个电子。这两个能级又不是能量相等的简并能级,因此其中电子的自旋方向可以相同[图 2.2(c)],也可以不同[图 2.2(b)]。

电子组态中讲述的电子排布情况未涉及电子的自旋。当泡利不相容原理被考虑到电子的排布时,即不仅考虑电子所占据的轨道,而且也考虑电子的自旋方向,这种对电子排布情况的更为精细的描述被称为电子状态(electronic state)。

至此,我们依据构造原理讨论了电子在分子中的排布情况,但并未涉及分子中原子核的运动,如化学键的弯曲和伸缩等。对分子状态的这种静止的描述被称为零级状态。零级状态是对分子状态的孤立、静止和近似的描述。当考虑组态之间的相互作用时,如原子核的振动、化学键的弯曲和伸缩运动等也被考虑时,我们称这种对分子状态的更为精细的描述为一级状态。显然一级状态更接近于分子的真实情况。零级状态是对真实分子的大大简化了的近似但也是有用的描述。

2.1.2 光和分子的相互作用

光是电磁波的一部分,具有波粒二象性,可用在相互垂直的平面内以正弦波方式振动的,并和电磁波传播方向垂直的电场和磁场来描述,电磁波的能量 E 与其波长 λ 或频率 ν 相关。其间的关系为

$$E = h\nu \tag{2-2}$$

式中,E 为一个光子的能量;h 为普朗克常量,其值为 $6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$;$\nu$ 为光波的频率。

$$\lambda = c/\nu \tag{2-3}$$

式中,c 为光速,其值约为 $3.0\times10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$;$\lambda$ 和 ν 分别为光的波长与频率。

原子和分子中的电子,同样具有波性。电子可与光波相互作用,其间的相互作用力是

$$F = e\varepsilon + eHV/c \approx e\varepsilon \tag{2-4}$$

式中,e 为一个电子所具有的电荷,其值为 $-1.6022\times10^{-19}\text{C}$;$V$ 为电子运动的速度;ε 为电场强度;H 为磁场强度;c 为光速。由于光速远大于电子运动的速度,故光波与电子的相互作用力 F 主要由电场力 $e\varepsilon$ 项所决定。与电场力相比,磁场力 eHV/c 通常要小得多。

原子或原子团的直径通常为 0.2～1nm。光波与分子相互作用的时间,即光波通过原子或原子团的时间,以波长为 400nm 的蓝光为例,其通过分子的时间为

$$t = 400\text{nm}/(3\times10^{18}\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}) \approx 10^{-15}\text{s} \tag{2-5}$$

这个作用时间比分子中最快的运动——化学键的伸缩运动时间还要短得多。例如,C—H键的伸缩运动频率为 10^{13}s^{-1}。电子在玻尔轨道上做一次循环运动所需要的时间是 10^{-16}s。即在光与分子相互作用的时间内,分子的构型是来不及改变的,但对于分子中的电子完成在不同轨道之间的跳跃却是有足够的时间保障的。

基态分子中的电子处于尽可能低能的轨道中。要使电子从低能轨道跃迁到高能轨道,作用于分子的光波必须赋予电子以足够的能量。激发一个电子所需要的最低能量是

电子跃迁前后两个轨道之间的能差 ΔE

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda \tag{2-6}$$

1mol 光子(即 1 爱因斯坦)的能量

$$E = Ahc/\lambda = 1.196 \times 10^5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/\lambda(\text{nm}) \tag{2-7}$$

或

$$E = Ahc/\lambda = 2.86 \times 10^4 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}/\lambda(\text{nm}) \tag{2-8}$$

式(2-7)和式(2-8)中的 A 是阿伏伽德罗常量,其值为 $6.023\times10^{23}\text{mol}^{-1}$。依据式(2-7)和式(2-8),可以方便地在分子激发能和所需光波的波长之间进行换算。例如,通常有机分子激发所需要的最低能量是 167.2kJ/mol(40kcal/mol),所需要的最高能量是 585.2kJ / mol(140kcal/mol)。激发它们所需要的光波的波长分别为 700nm 和 200nm,即有机分子的激发通常需要紫外或可见光。

2.1.3 选择规则

鉴于选择规则(selection rule)是光化学中最重要的基本规律,因此第 1 章虽已对选择规则做了基本的叙述,本章还拟从物理与量子化学的角度对这一重要问题做进一步的阐述,以使读者对光化学的这一重要原理有更深层次的认识。

光化学第一定律(Grothus-Draper 定律)指出,只有被反应体系吸收的光才能引起光化学反应。因此,都有哪些因素影响一个化合物对光的吸收,是光化学中十分重要的基础问题。如前所述,作用于体系的光,只有当其能量等于或大于电子跃迁前后的两个状态的能差时,才有可能被吸收。但这只是照射光被吸收的必要的前提。能量足够的光作用于分子,也并不一定都能被吸收。如我们所熟知的,有些化合物的摩尔消光系数可达 10^5,而也有些化合物的摩尔消光系数只有 10^{-1} 甚至更小。这表明不同化合物的吸光能力相差很大。吸光能力强的化合物发生跃迁的概率大,表明这个分子容易从基态跃迁到激发态。那么,主要是哪些因素决定光照时跃迁发生的概率呢?这就是选择规则要回答的问题。

物理学上的 Golden 规则指出,两个状态之间跃迁的速率:

$$k = (2\pi/h)\rho\langle H\rangle^2 \tag{2-9}$$

式中,ρ 为能够与始态耦合的终态的数目;H 为表示耦合始态与终态的微扰的矩阵元。实际上两个状态之间的跃迁主要是由这一矩阵元(积分)决定的:

$$\langle H\rangle = \langle \psi_i \mid \mu \mid \psi_f\rangle = \int \psi_i \mu \psi_f \mathrm{d}\tau \tag{2-10}$$

式中,ψ_i 和 ψ_f 分别为表示始态和终态的波函数;μ 为偶极矩算符,

$$\mu = er \tag{2-11}$$

式中,e 为电子的电荷;r 为电荷移动的距离。

根据玻恩-奥本海默近似,分子运动的总波函数可分解为核运动、电子轨道运动与电子自旋运动三个波函数的乘积。这样

$$\langle H\rangle = \int \psi_i \mu \psi_f \mathrm{d}\tau = \int \theta_i \theta_f \mathrm{d}\tau_N \int S_i S_f \mathrm{d}\tau_s \int \psi_i \mu \psi_f \mathrm{d}\tau_e \tag{2-12}$$

式中,θ、S 和 ψ 分别为描述核运动、电子自旋运动及电子轨道运动的波函数。

H 通称为跃迁矩(transition moment)。也就是跃迁矩为零时,此跃迁是严格禁阻的

(strictly forbidden)；如跃迁矩不为零，则跃迁是允许的；其值越大，表明相应状态之间的跃迁越容易发生。据此，可将两个状态之间的跃迁分为严格禁阻的、强禁阻的(strongly forbidden)、弱允许的(weakly allowed)和完全允许的(fully allowed)等几种情况。实际上强禁阻的与弱允许的跃迁之间没有明确的界限，常可相互称谓。

从式(2-12)可清楚地看出，在表示核运动、电子自旋运动及电子轨道运动的波函数的三个积分中，只要有任意一个积分为零，跃迁矩$\langle H \rangle$即为零，该跃迁即不能发生。因此我们要分别讨论上述三个积分的数值，这样就可以知道跃迁矩是否为零。

前已述及，分子的跃迁过程是在10^{-16} s内完成的，在这一瞬间分子的构型来不及调整。因此，在跃迁过程中遵从Franck-Condon原理，分子的构型未发生改变。这种始态与终态构型不变的跃迁，被称之为垂直跃迁，即跃迁前后描述核运动的波函数θ_i(始态)和θ_f(终态)是相同的。所以，在跃迁过程中描述核运动的积分$\int \theta_i \theta_f \mathrm{d}\tau_N = 1$。这样，该积分将不影响跃迁矩的数值。也就是说，不论什么分子，其核构型的积分在跃迁过程中都不会影响分子的吸光能力。公式$\int \theta_i \theta_f \mathrm{d}\tau_N = 1$就是Franck-Condon原理的数学表达形式。

关于表示电子自旋运动的积分$\int S_i S_f \mathrm{d}\tau_s$，它可能有两种情况。即跃迁前后，电子的自旋发生改变或电子自旋保持不变这两种情况。表示这两种情况的积分分别如式(2-13)、式(2-14)或式(2-15)、式(2-16)所示。

描述跃迁前后电子自旋发生改变的积分是

$$\int \alpha\beta \mathrm{d}\tau_s = 0 \tag{2-13}$$

$$\int \beta\alpha \mathrm{d}\tau_s = 0 \tag{2-14}$$

描述跃迁前后电子自旋未发生改变的积分是

$$\int \alpha\alpha \mathrm{d}\tau_s = 1 \tag{2-15}$$

$$\int \beta\beta \mathrm{d}\tau_s = 1 \tag{2-16}$$

也就是说，电子自旋改变将导致跃迁矩$\langle H \rangle$为零；电子自旋方向不变，其积分将不影响跃迁矩的数值。

表示电子轨道运动的积分$\int \psi_i \mu \psi_f \mathrm{d}\tau_e$，其值主要是由描述始态(跃迁前)和终态(跃迁后)的波函数的重叠情况及对称性决定的。也可以说是由始态与终态的相应电子轨道的重叠情况及其对称性决定的。始态与终态波函数在空间的重叠越大，即两个相关的轨道在空间的同一区域同时具有符号相同的最大振幅时，此积分的数值也就越大。例如，当电子是从始态的π轨道跃迁到终态的π^*轨道时，由于π轨道与π^*轨道是在同一平面内，所以此两个轨道在空间必然会有较大的重叠，其积分值也就会比较大。当电子跃迁是从始态的非键n轨道跃迁到终态的反键π^*轨道时，由于这两个轨道不在同一平面内，而是位于相互垂直的两个平面内。因此，这两个轨道原则上不重叠，其积分值应为零。

跃迁前后涉及的两个轨道的对称性有两种情况。如果通过对称中心反演，描述轨道波函数的正负性未发生变化，称这种轨道为对映(或称对称)的(gerade)轨道，通常用英文

字母 g 表示。如果通过对称中心反演，描述轨道波函数的正负性发生了变化，则称这种轨道为非对映(或称非对称)的(ungerade)轨道，通常用英文字母 u 表示。常见轨道的对映情况如图 2.3 所示。

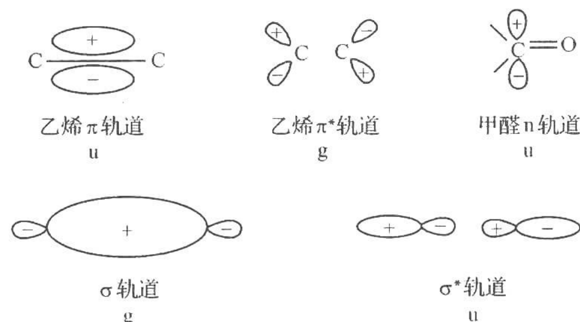


图 2.3　常见轨道及其对称性

光化学第二定律(Stark-Einstein 定律)指出，电子的跃迁通常是由吸收一个光子引起的。由于光子是具有波性的，这要求电子跃迁前后其轨道的对映性发生改变，这就是所谓的宇称性(parity)规则。也就是说，跃迁前后轨道的对映性发生改变的跃迁是允许的(即相应的积分值为 1)，而轨道对映性不变的跃迁是禁阻的(即相应的积分值为零)。简言之，宇称性规则指出，u→u 和 g→g 的跃迁是禁阻的，而 u→g 和 g→u 的跃迁是允许的。例如，依据宇称性规则，从 π 轨道到 π^* 轨道、从 n 轨道到 π^* 轨道和从 σ 轨道到 σ^* 轨道的跃迁都是允许的，这些分别是 u→g 或 g→u 的跃迁；而从 σ 轨道到 π^* 轨道、从 π 轨道到 σ^* 轨道和 n 轨道到 σ^* 轨道的跃迁都是禁阻的，这些分别是 g→g 或 u→u 的跃迁。也就是说，只要是跃迁前后涉及的两个轨道不重叠或对映性未发生改变，那么描述电子轨道运动的积分将为零。

总之，跃迁前后原子核的构型没有发生改变，跃迁过程中电子自旋没有改变、跃迁前后的轨道在空间有较大的重叠和轨道的对映性发生了改变的跃迁是允许的；而跃迁过程中电子自旋发生了改变、跃迁前后电子的轨道在空间不重叠或轨道的对映性未发生改变的跃迁是禁阻的。在跃迁过程中只要有一个禁阻因子存在，跃迁矩就将为零，跃迁就将完全不能发生。

除了跃迁矩外，另一个反映跃迁发生难易的物理量是振子强度(oscillator strength) f。它被定义为实验跃迁概率与理想情况的谐振子跃迁概率的比值：

$$f=\left[\int\varepsilon_\nu \mathrm{d}\nu\right]_{\text{实验}}\Big/\left[\int\varepsilon_\nu \mathrm{d}\nu\right]_{\text{理想}}=\left[\int\varepsilon_\nu \mathrm{d}\nu\right]_{\text{实验}}\Big/[2.31\times10^8]=4.33\times10^{-9}\int\varepsilon_\nu \mathrm{d}\nu \approx 4.33\times10^{-9}\varepsilon_{\max}\Delta\nu_{1/2} \tag{2-17}$$

式中，$\Delta\nu_{1/2}$ 为最大吸收半高处的波数，波数与波长互为倒数。振子强度为 1 的跃迁是真正意义上的充分允许的跃迁，振子强度为零的跃迁是严格禁阻的跃迁。振子强度与跃迁矩都是描述两个状态之间跃迁发生难易的理论量，所以其间必然存有内在的关系：

$$f=8\pi^2\nu_{\text{if}}m_{\text{e}}\langle H\rangle^2/(3he^2) \tag{2-18}$$

式中，m_{e} 和 ν_{if} 分别为电子质量和对应于这个跃迁的辐射的频率。依据式(2-18)，可以进行跃迁矩和振子强度之间的换算。

实际上，摩尔消光系数 ε 就是一个分子吸光能力即到达激发态的跃迁发生概率的量

度。摩尔消光系数 ε 对于跃迁虽不具有理论意义，但事实上它基本上反映了一个跃迁发生的难易。当一个光吸收过程的摩尔消光系数大于 1000 时，该吸收过程通常被称为允许的跃迁；当摩尔消光系数小于 100 时，该吸收过程通常被称为禁阻的跃迁。摩尔消光系数为 100～1000，则被称为强禁阻的或弱允许的跃迁。

表 2.1 列出了一些典型跃迁的跃迁类型、振子强度 f、摩尔消光系数 ε、辐射发射速率常数 k_e 和最大跃迁处的频率 ν_{max}。从表 2.1 中可清楚地看出，辐射发射速率常数 k_e 与振子强度 f 是完全平行的关系。但是，摩尔消光系数 ε 与振子强度 f 只是大致的平行关系，主要原因是最大吸收处的频率 ε_{max} 是互不相同的。从表 2.1 中也可看出，振子强度 f、摩尔消光系数 ε、辐射发射速率常数 k_e 大的跃迁，都是 $S_1(\pi,\pi^*)\to S_0(\pi^2)$ 的跃迁，这些都是允许的跃迁（电子自旋方向不变、跃迁轨道重叠并符合宇称性规则）；而振子强度 f、摩尔消光系数 ε、辐射发射速率常数 k_e 小的跃迁，都是 $T_1(n,\pi^*)\to S_0(n^2)$ 的跃迁，这些都是禁阻的跃迁[电子自旋改变和（或）跃迁轨道不重叠]。

表 2.1　一些典型跃迁的振子强度 f 和摩尔消光系数 ε_{max}

化合物	跃迁类型	f	ε_{max}	k_e/s^{-1}	ν_{max}/cm^{-1}
对联三苯	$S_1(\pi,\pi^*)\to S_0(\pi^2)$	1	3×10^4	10^9	30 000
苝	$S_1(\pi,\pi^*)\to S_0(\pi^2)$	10^{-1}	4×10^4	10^8	22 850
1,4-二甲苯	$S_1(\pi,\pi^*)\to S_0(\pi^2)$	10^{-2}	7×10^2	10^7	36 000
芘	$S_1(\pi,\pi^*)\to S_0(\pi^2)$	10^{-3}	5×10^2	10^6	26 850
丙酮	$S_1(n,\pi^*)\to S_0(n^2)$	10^{-4}	10	10^5	约 30 000
黄嘌呤	$T_1(n,\pi^*)\to S_0(n^2)$	10^{-5}	1	10^4	约 15 000
丙酮	$T_1(n,\pi^*)\to S_0(n^2)$	10^{-6}	10^{-1}	10^3	约 27 000
1-溴萘	$T_1(\pi,\pi^*)\to S_0(n^2)$	10^{-7}	10^{-2}	10^2	20 600
1-氯萘	$T_1(\pi,\pi^*)\to S_0(n^2)$	10^{-8}	10^{-3}	10	20 600
萘	$T_1(\pi,\pi^*)\to S_0(n^2)$	10^{-9}	10^{-4}	10^{-1}	21 300

根据上述的选择规则，当影响跃迁的因素都得到满足时，振子强度为 1，则跃迁是完全允许的；而只要有一项影响跃迁的因素未得到满足，振子强度即为零，跃迁就将是严格禁阻的。但是，事实上并不是这样简单和纯粹。就像我们所熟知的，没有摩尔消光系数绝对为零的分子，也就是没有跃迁矩为零的、真正严格禁阻的跃迁。表 2.1 中的数据也充分说明了这一点。例如，非键 n 轨道与反键的 π^* 轨道位于相互垂直的平面内，它们应当是不重叠的。但是 $n\to\pi^*$ 的跃迁还是能够发生的。再如，自旋发生改变的跃迁以及轨道对映性不变的跃迁，也还是能够发生的。表 2.1 中的数据也充分说明了这一点。这些违背选择规则的跃迁为什么又能够发生呢？选择规则是否真的有用呢？

选择规则是光化学中一个十分重要的规则，当然十分有用。但是上述的选择规则，是在零级状态基础上对其进行的描述，未考虑分子的实际运动情况。因此其不足就在实际情况中显现出来了。考虑到分子的实际运动情况，下列因素应作为选择规则的补充或修正，必须予以考虑。

1）分子的运动

我们知道，分子永远不会处于静止状态，总是在不停地运动，如化学键的弯曲、伸缩和分子的振动等。这些运动都会在不同程度上改变分子轨道的重叠情况和对称性，从而使

禁阻的跃迁在某种程度上成为可能。也就是在零级状态情况下是完全禁阻的跃迁，就一级状态而言，就有了发生的可能。当然，在零级状态下禁阻的跃迁，就一级状态而言，其发生势必也将较为困难。

2）旋轨耦合

分子中电子的轨道运动会产生磁场与磁矩，电子轨道运动产生的磁矩又会对电子自旋相位产生影响，这就是旋轨耦合。也就是说，旋轨耦合作用可在某种程度上改变电子的自旋相位，这导致纯的三重态和单重态波函数会发生某种程度的混合。这时波函数可表达为

$$\psi_{so} = \psi_T + \lambda\psi_S \tag{2-19}$$

λ 是表示耦合程度的因子：

$$\lambda = E_{so}/(E_S - E_T) \tag{2-20}$$

E_{so}是旋轨耦合能，E_S 和 E_T 分别是单重态和三重态的能量：

$$E_{so} = H_e\mu_s \tag{2-21}$$

式中，H_e 为轨道运动产生的磁场强度；μ_s 为磁矩。E_{so}随原子序数的 4 次方增加，并在电子接近原子核时达到最大值。也就是说，分子中含有原子序数（或相对原子质量）较大的原子时，旋轨耦合能将大大增加。这时旋轨耦合作用对电子自旋相位的影响将十分显著。这种作用将使电子自旋发生翻转的跃迁得以发生，这被称为重原子效应。

从图 2.4 可以清楚地看出，由于碘的重原子效应，碘代萘较氯代萘有强得多的 $S_0 \rightarrow T_1$ 吸收，且重原子的取代位置不同，也表现出明显不同的重原子效应。这些属于分子内重原子效应。从图 2.4 也可以看出，碘代乙烷溶剂和高压氙等分子外因素对氯代萘的电子自旋翻转的跃迁（此处为 $S_0 \rightarrow T_1$ 吸收）也有明显的增强效应，这就是所谓的分子外重原子效应。

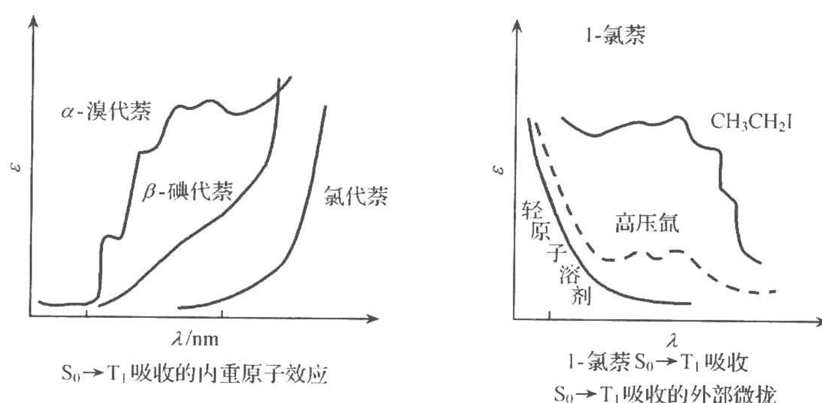


图 2.4　分子内及分子外重原子效应对自旋翻转跃迁的影响

还应指出的是，两个状态之间的跃迁，不仅要求能量守恒，还要求动量守恒。这样，当发生电子自旋翻转的跃迁时所引起的角动量的改变，必须有另一个角动量的改变来与之平衡。因此在发生电子自旋翻转的跃迁时，一定要同时发生电子从 p_x 轨道向与之垂直的 p_y 轨道的跳跃，也就是用电子在相互垂直轨道间的跳跃来平衡电子自旋反转导致的角动量改变。这就是电子自旋翻转的跃迁发生时的垂直轨道跳跃效应。特别是当某原子中的一个电子发生自旋翻转时，该原子又同时能提供电子跳跃所需的相互垂直的 $p_x \rightarrow p_y$ 轨道，这将更有利于带有电子自旋翻转的跃迁的发生。这就是电子自旋翻转发生时的所谓

单中心效应。总之，电子自旋翻转跃迁的发生会因重原子效应、垂直轨道跳跃效应和单中心效应的存在而被加强。当这三个因素具备时，电子自旋翻转的跃迁就相对比较容易发生。

3）旋旋耦合

分子内磁自旋运动产生的磁矩对电子自旋相位的影响称旋旋耦合。旋旋耦合作用对电子自旋相位的影响类似于旋轨耦合作用，但旋旋耦合能要比旋轨合能小得多。一般情况下，旋旋耦合作用很小，只是在双自由基体系中，旋旋耦合作用对电子自旋翻转的跃迁才有重要影响。

总之，由于旋轨耦合、旋旋耦合和分子内振动等因素的存在，使得跃迁禁阻因素的禁阻因子并不是零。例如，自旋发生改变的禁阻因子一般为 $10^{-8} \sim 10^{-5}$，轨道在空间不重叠的禁阻因子一般为 $10^{-4} \sim 10^{-2}$，宇称性的禁阻因子一般为 10^{-2} 左右。这就是实际上并没有绝对禁阻的跃迁的原因。

2.1.4 跃迁及激发态的表示方法

对于激发态分子，通常是在其表示符号的右上角加注星号（*），以表示该分子是处于激发态。例如，分子 A 吸收光达到激发态，通常表示为



$$A + h\nu \longrightarrow A^*$$

当然，这种表示方法过于简单，不能看出激发态的电子组态，也就不利于了解激发态的相关性质。为此，我们需要了解基态和激发态的相关电子能级。

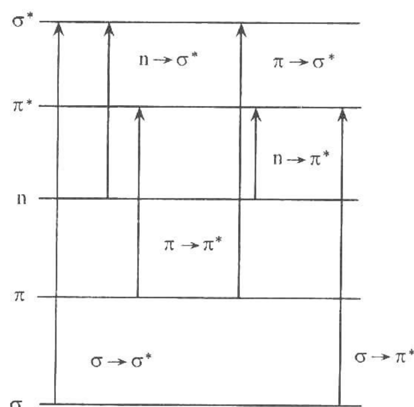


图 2.5　常见有机分子的轨道能级分布及相应跃迁

有机化合物的分子轨道能级和电子跃迁的一般情况如图 2.5 所示。即处于外层的高能级有电子占据的轨道一般为非键 n 轨道或成键的 π 轨道，没有电子占据的能量最低的轨道通常为反键 π^* 轨道。例如，甲醛、丙酮和苯乙酮等含杂原子的分子，其杂原子氧上的孤对（非键）电子处于最高占有轨道的位置，这类分子的能量最低的跃迁将是 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。但当有机分子虽含有杂原子而又具有一个大的共轭体系时，其 π 轨道的能级则可能高于非键 n 轨道的能级，这种分子的能量最低的跃迁就将是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。例如，芘醛、萘乙酮等就属于这种情况，它们的第一激发态的电子组态都是 $S_1(\pi,\pi^*)$ 和 $T_1(\pi,\pi^*)$，而不是 $S_1(n,\pi^*)$ 或 $T_1(n,\pi^*)$。当然，像乙烯、苯等含有 π 键而又不含杂原子的有机分子，其最高占有分子轨道自然应是 π 轨道。

有机分子的基态通常为单重态（singlet），一般用 S_0 表示。对于激发单重态，依据它们能量的高低，分别用 S_1、S_2、S_3 等来表示，它们分别被称为第一、第二和第三激发单重态；而用 T_1、T_2、T_3 等来表示不同能量的激发三重态（triplet），T_1、T_2、T_3 则分别被称为第一、第二和第三激发三重态。在光化学中研究最多的是第一激发单重态（S_1）和第一激发三重态（T_1）。为了表示激发态分子的电子组态，除了在分子的左上角用数字表明分子的多重性外，还在分子符号后面的圆括号内注明分子的电子组态。例如，$^1A(\pi,\pi^*)$、

$^1A(n,\pi^*)$或$^3A(\pi,\pi^*)$、$^3A(n,\pi^*)$等。圆括号内的符号分别表示该激发态是由 $\pi\to\pi^*$ 或 $n\to\pi^*$ 跃迁形成的,即该分子的 π 和 π^* 轨道或 n 和 π^* 轨道上各有一个电子。类似地,也可用 $S_1(\pi,\pi^*)$、$S_1(n,\pi^*)$、$T_1(\pi,\pi^*)$或 $T_1(\pi,\pi^*)$等来表示激发态的多重性和电子组态。应当注意,S_1 和 T_1 表示的是分子的多重性和能级,而(π,π^*)和(n,π^*)等表示的是激发态分子中的单占据轨道的属性。

2.1.5 单重态与三重态的性质比较

在光化学研究中最重要的激发态是 S_1 态和 T_1 态,二者在物理性质和化学性质上都有着明显的区别。这些区别主要是:

1) 能量

在势能图中,S_1态的势能曲线总是在 T_1 态的势能曲线左上方,而 S_0 态的势能曲线,则总是在 S_1 态和 T_1 态势能曲线的左下方。如图 2.6 所示。

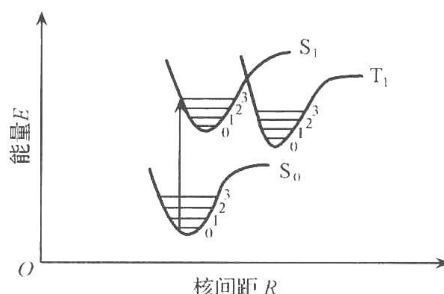


图 2.6 同一分子的 S_0 态、S_1 态和 T_1 态的势能曲线

根据洪德规则,同一化合物的 T_1 态的能量总是低于其 S_1 态的能量。这是由于分子的能量是由轨道能、电子排斥能和电子交换能三项决定的。同一分子单重态(S_1)和三重态(T_1)因电子排布完全一样,故它们的轨道能和电子排斥能完全相同。但在单重态中,由于两个未配对电子的自旋方向相反,其交换能为正值,使体系能量增加。而在三重态分子中,两个未配对电子的自旋方向相同,其交换能使体系的能量降低。对于经 $n\to\pi^*$ 跃迁产生的激发态,如下面的公式所示:

$$E(S_1)=E(n,\pi^*)+K(n,\pi^*)+J(n,\pi^*) \tag{2-22}$$

$$E(T_1)=E(n,\pi^*)+K(n,\pi^*)-J(n,\pi^*) \tag{2-23}$$

上述各式中:右端的第一项 $E(n,\pi^*)$是轨道能,第二项 $K(n,\pi^*)$是库仑排斥能,第三项 $J(n,\pi^*)$是电子交换能。所以,同一分子的 S_1 态与 T_1 态的能差 ΔE 是 2 倍的电子交换能:

$$\Delta E(S_1-T_1)=2J(n,\pi^*) \tag{2-24}$$

或

$$\Delta E(S_1-T_1)=2J(\pi,\pi^*) \tag{2-25}$$

因此,当电子交换能越大时,S_1 态和 T_1 态的能差也就越大。交换能 J 的大小是由两个单占据轨道的重叠情况决定的。两个单占据轨道的重叠越大,该分子的电子交换能也越大。也就是说,当 HOMO 与 LUMO 的重叠越大时,电子交换能也就越大;当 HOMO 与 LUMO 的重叠越小时,电子交换能也就越小。π 轨道与 π^* 轨道的重叠较 n 轨道与 π^* 轨道的重叠大,故当激发态的电子组态是(π,π^*)时,$\Delta E(S_1-T_1)$较大;而当激发态的电

子组态是(n,π^*)时,$\Delta E(S_1-T_1)$较小。一般来说,当激发态的电子组态为(n,π^*)时,S_1态与T_1态的能差小于42kJ·mol^{-1}(10kcal·mol^{-1});当激发态为(π,π^*)时,S_1态与T_1态的能差大于84kJ·mol^{-1}(20kcal·mol^{-1})。

2)激发部位的核间距——键长

在三重态分子中,两个未配对电子的自旋方向相同。根据泡利不相容原理,自旋方向相同的电子要尽可能回避。这势必会削弱原来的化学键,从而使键能减弱和键长增加。所以同一分子的T_1态激发部位的键长总是大于其S_1态的键长,与此相应的是T_1态激发部位的键能也较弱。S_1态的键长则大于该分子S_0(基态)态的相应键长,S_1态的相应部位的键能则小于S_0(基态)态,而大于T_1态激发部位的键能。在势能图中,S_1态的势能曲线总是在T_1态的势能曲线的左上方,如图2.6所示。

3)激发态的寿命

激发态由于是物质的高能和不稳定状态,总的来说,激发态的寿命(其定义见2.1.8节)都很短。但是S_1态和T_1态在寿命上也有着极大的差别。T_1态的寿命较S_1态长得多,一般在10^{-2}s数量级,极少数化合物的T_1态的寿命可达秒数量级。S_1态的寿命要短得多,一般在10^{-8}s数量级,极少能超过10^{-6}s。这是因为T_1态失活到基态时,其最高能级上的电子的自旋必须发生翻转,而电子自旋翻转是个禁阻的过程,所以T_1态的失活速率较低,其寿命也就较长。

4)磁性

三重态(无论是基态还是激发态)由于具有2个自旋相同而又未配对的电子,故具有顺磁性,可用电子自旋共振谱仪来检测。单重态分子不具有磁性,不能用自旋共振谱仪检测。三重态能级在磁场中可裂分为三条线,故三重态也被称为三线态;单重态能级在磁场中不能裂分,单重态也被称为单线态。

5)化学性质

由于三重态分子有两个自旋平行的未配对电子,根据泡利不相容原理,这两个电子要尽可能回避。因此,三重态在性质上像双自由基(biradical),比较容易发生分子间的反应或者分子内的交叉加成反应。单重态与三重态的能差$\Delta E(S_1-T_1)$越小(这时HOMO与LUMO的重叠较小),T_1越像双自由基。而第一激发单重态则像两性离子(zwitter ion),即在一个分子内分别有正电荷中心和负电荷中心。因此,S_1态容易发生分子内的化学反应。若$\Delta E(S_1-T_1)$越大(这时HOMO与LUMO的重叠较大),则S_1越像两性离子。因此,^{3}(n,π^*)[这时$\Delta E(S_1-T_1)$较小]分子较^3(π,π^*)分子更像双自由基;而^1(π,π^*)[这时$\Delta E(S_1-T_1)$较大]分子较^1(n,π^*)分子更像两性离子。由于T_1态的寿命较S_1态长得多,故当一个光化学反应的速度不够快时,一般是从T_1态发生化学反应。当反应速度足够快时,T_1和S_1态的化学反应都可能发生。同一化合物S_1和T_1态的反应产物有时是相同的,但也有时是完全不同的。当然有些化合物的T_1态很难生成,这时的光化学反应则可能只从S_1发生。一般来说,当激发态是n,π^*电子组态时,化学反应易从T_1态发生;当激发态是π,π^*电子组态时,化学反应可从T_1态和/或S_1态发生。

2.1.6 n→π^*跃迁和π→π^*跃迁

绝大多数的有机化合物的T_1和S_1态是由n→π^*或π→π^*跃迁生成。这两种跃迁生

成的激发态在物理性质和化学性质上都有明显的区别，有必要加以说明和比较。这两类跃迁产生的激发态在物理性质和化学性质上的差异可从表 2.2 的数据中看出。

表 2.2　$n\to\pi^*$ 和 $\pi\to\pi^*$ 两种跃迁的性质比较

性　质	$n\to\pi^*$		$\pi\to\pi^*$	
	$S_0(n^2)\to S_1(n,\pi^*)$	$S_0(n^2)\to T_1(n,\pi^*)$	$S_0(\pi^2)\to S_1(\pi,\pi^*)$	$S_0(\pi^2)\to T_1(\pi,\pi^*)$
ε_{max}	<200	$>10^{-2}$	>1000	$<10^{-3}$
$\Delta E(S_1-T_1)$	$<42kJ\cdot mol^{-1}$		$>84kJ\cdot mol^{-1}$	
重原子效应		无		增强 $S_0\to T_1$ 跃迁
氧的微扰作用		无		增强 $S_0\to T_1$ 跃迁
溶剂极性增加	吸收光谱蓝移		吸收光谱红移	
荧光	$\tau_f>10^{-6}s$		$\tau_f<10^{-7}s$	
	$\Phi_f<0.01$		Φ_f 0.05～0.5	
磷光		$\tau_p<10^{-2}s$		$\tau_p>0.1s$
化学反应	一般从 T_1 态发生		可从 S_1 及 T_1 态发生	

表 2.2 中 ε_{max} 是分子最大吸收处的摩尔消光系数。因为一个分子经受波长范围较宽的光照射时，可能发生 $n\to\pi^*$、$\pi\to\pi^*$、$n\to\sigma^*$、$\sigma\to\pi^*$ 等多种跃迁，故在吸收光谱中可能显示多个吸收峰。希腊字母 σ 表示 σ 键成键轨道（有电子占据），σ^* 表示反键 σ 轨道（基态时无电子占据）。ε_{max} 的数值大，表示这种跃迁容易发生，即相应的激发态形成的概率较大。表中数据表明，如果发生的是 $\pi\to\pi^*$ 跃迁，则 S_1 态形成的概率较大，T_1 态形成的概率较小；如果发生的是 $n\to\pi^*$ 跃迁，与 $\pi\to\pi^*$ 跃迁相比，T_1 态形成的概率增大，而 S_1 态形成的概率减小。

$\Delta E(S_1-T_1)$ 表示同一分子中的第一激发单重态（S_1）与第一激发三重态（T_1）之间的能量差值。这个能差数值对激发态分子的化学反应及光物理过程会有重要的影响，它是描述激发态性质的一个重要物理量。表中数据表明，如果形成激发态时，发生的是 $n\to\pi^*$ 跃迁，则 S_1 态和 T_1 态之间的能差较小；如果是经 $\pi\to\pi^*$ 跃迁形成的激发态，则 S_1 态和 T_1 态之间的能差要大得多。实际上对于 $n\to\pi^*$ 跃迁的有机分子激发态，此能差常常在 $21kJ\cdot mol^{-1}$（$5kcal\cdot mol^{-1}$）左右；而对于 $\pi\to\pi^*$ 跃迁的有机分子激发态，这一能差一般在 $126kJ\cdot mol^{-1}$（$30kcal\cdot mol^{-1}$）以上。可见，当激发态的电子组态不同时，$\Delta E(S_1-T_1)$ 会相差很大。

所谓重原子效应是指在光照激发时，在体系中引入相对原子质量（或原子序数）大的原子可以增强 $S_n\to T_n$ 跃迁或 $T_n\to S_{n-1}$ 跃迁的现象。因为从 $S_n\to T_n$ 和从 $T_n\to S_{n-1}$ 的跃迁是一个电子自旋翻转的过程，不易直接发生，故用重原子效应以增强这种跃迁。可以是被激发的分子内的一个或几个氢原子被溴或碘等重原子取代，也可以是在光照体系内使用含有重原子的溶剂（如碘代乙烷、二溴乙烷等）或充以氙等重原子气体。若激发过程是 $n\to\pi^*$ 跃迁，则重原子不增强 $S_n\to T_n$ 和 $T_n\to S_{n-1}$ 的跃迁。当激发是 $\pi\to\pi^*$ 跃迁时，使用重原子则能增强 $S_n\to T_n$ 和 $T_n\to S_{n-1}$ 的跃迁。原因是发生 $n\to\pi^*$ 跃迁的分子，其分子内有一种有助于发生电子自旋翻转的动力（发生自旋翻转的电子是从最初的轨道跃迁到一

个与之相垂直的轨道上，有所谓“垂直轨道跳跃效应”)，故无须再依靠重原子效应了。发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的分子，其内部没有垂直轨道跳跃效应(跃迁的电子是到达初始轨道同一平面内的另一轨道)。若要有效实现电子自旋翻转的跃迁，就只能依靠重原子效应(旋轨耦合)了。重原子效应对电子自旋翻转的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁(萘乙酮)和 $n \rightarrow \pi^*$ (苯乙酮)跃迁的不同影响可从图 2.7清楚地看出。

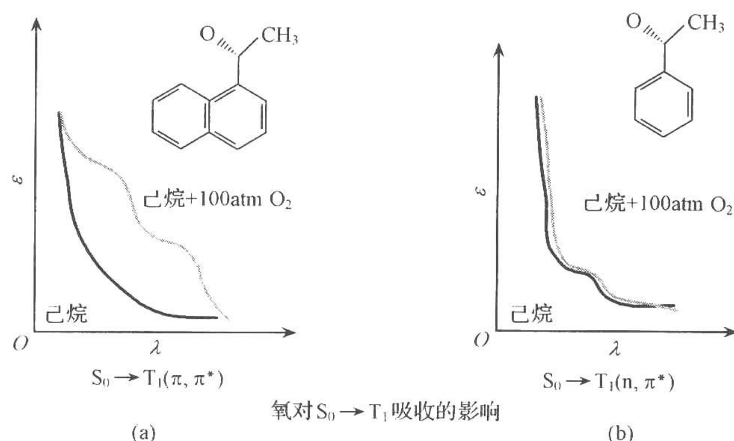


图 2.7 高压氧对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁(萘乙酮)和 $n \rightarrow \pi^*$ (苯乙酮)跃迁的不同影响

体系内的氧气也能增强 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁分子的 $S_0 \rightarrow T_1$ 跃迁。但对于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁分子，体系内的氧气没有增强其 $S_0 \rightarrow T_1$ 跃迁的作用。氧不是重原子，但氧是一个很特殊的分子，它的基态不是单重态，而是三重态。三重态分子的顺磁性对电子自旋翻转跃迁的促进作用类似于重原子，同样能对没有内部电子自旋翻转动力的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁分子的 $S_0 \rightarrow T_1$ 跃迁，具有促进和增强作用。这可从图 2.7 清楚地看出。图 2.7(a)中属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的萘乙酮的 $S_0 \rightarrow T_1$ 吸收明显地为高压氧所增强，而图 2.7(b)中属于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的苯乙酮的 $S_0 \rightarrow T_1$ 吸收则不为高压氧所影响。

溶剂极性可以影响吸收光谱的位置，改变溶剂极性，通常可以使吸收光谱的最大吸收峰移向长波方向(即所谓红移)或短波方向(蓝移)。一般可移动 5～10nm，有时移动的距离还会更大一些。吸收峰的位置(波长)是由分子基态与激发态的能差决定的。能差加大，吸收峰就会蓝移；能差减小，吸收峰就会红移。溶剂之所以对吸收光谱有这种影响，是因为溶剂分子依靠其极性可对分子的基态和激发态起稳定作用。基态或激发态的极性越大，则溶剂极性对其所起的稳定作用也越大。当分子发生的是 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁时，分子激发态的极性一般较基态时要小。因之极性溶剂对基态分子的稳定作用大(即使基态能量降低更多)，而对激发态的稳定作用则相对较小。这样激发态与基态之间的能差就加大了，因此发生吸收光谱蓝移——向短波方向移动。即在极性溶剂中，欲使发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的分子激发，一般需要能量更强的辐射。而发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的分子，其激发态一般较基态时有更强的极性，故溶剂极性对激发态的稳定作用更大。因此激发态与基态间的能差减小。所以，溶剂极性增加一般使发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的分子的吸收光谱红移——移向长波方向。

图 2.8 表示的就是激发态的能级随溶剂极性的变化情况。从图中可以看出，当溶剂极性变化时，一个分子的两个不同能级可能发生位置颠倒。随着溶剂极性的增加，原来能量较低的 n,π^* 能级变成了能量较高的第二激发态 $S_2(n,\pi^*)$；而原来能量较高的 π,π^* 能

级却变成了能量较低的第一激发态 $S_1(\pi,\pi^*)$。

表 2.2 中的数据表明，$S_1(n,\pi^*)$态的荧光寿命 τ_f（与激发态能够发射荧光的时间相关的物理量，其定义见 2.1.8 节）较长，通常大于 10^{-6}s，但荧光发射的量子产率 Φ_f（与荧光强度相关的物理量，其定义见 2.1.9）较低；而 $S_1(\pi,\pi^*)$的荧光寿命较短，通常小于 10^{-8}s，而其荧光量子产率 Φ_f 较高。这是因为 $S_1(\pi,\pi^*)\rightarrow S_0(\pi,\pi^*)$这个跃迁过程容易发生，故 $S_1(\pi,\pi^*)$寿命短而荧光量子产率高。相反，$S_1(n,\pi^*)\rightarrow S_0(n^2)$这个跃迁过程不易发生，故荧光寿命长而量子产率低。$n^2$ 表示非键 n 轨道上充填有两个电子。

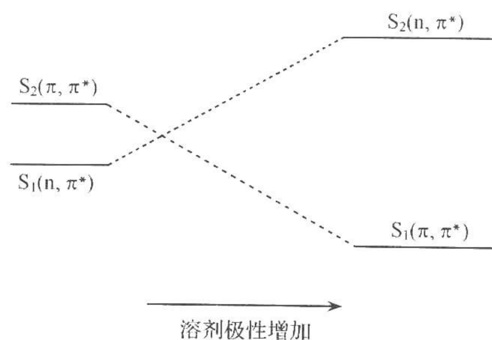


图 2.8　激发态能级随溶剂极性的变化

磷光是从 T_1 态发生的，$T_1(n,\pi^*)\rightarrow S_0(n^2)$这个跃迁过程较易发生。故 $T_1(n,\pi^*)$的磷光寿命（定义见 2.1.8）较短；相反，$T_1(\pi,\pi^*)\rightarrow S_0(\pi,\pi^*)$这个跃迁过程不易发生，故 $T_1(\pi,\pi^*)$磷光寿命长而量子产率低。

当分子的激发是 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁时，T_1 态较易产生，而 T_1 寿命又较 S_1 态长的多，因之其在反应体系中的浓度也会较大。所以这时化学反应容易从 T_1 态发生。但分子的激发是 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁时，T_1 态较难产生，其浓度就会较低，但其寿命较 S_1 态长的多，所以化学反应可以从 T_1 态和/或 S_1 态发生。

需要强调的是，由于化学问题的复杂性，不要只依据某一个特性就轻易得出是 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁或 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的结论；只有几个特性都相符时，得出的结论才更可靠。

2.1.7　激发态与基态的性质比较

一个分子从基态到达了激发态，是因为分子中的一个电子从原来能量较低的轨道跃迁到能量较高的轨道。分子的电子组态的这种变化，可以引起分子性质上的多方面的改变。也就是同一分子的基态与激发态在物理和化学性质上都有很大的不同。它们的性质变化主要表现在如下方面。

1）能量

激发态分子的能量高于其基态，其间的能差一般可达每摩尔几百千焦。这个能量远较将基态分子加热到高温时所增加的能量多得多。例如，有人计算，用 253.7nm 的紫外光将分子激发后，激发态分子所获得的能量相当于将其基态分子加热到 40 000K 时的能量。正是这种高内能使得激发态分子有着更活泼的化学性质，能够以高反应速率发生基态分子所没有的多种化学反应。激发态与基态的能差越大，实现这一分子激发所需要的辐射的能量就越大。

2）键长和键能

激发态分子的激发部位有一个电子从成键或非键轨道进入了反键轨道，从而导致在激发部位键能减弱、键序降低和键长增加。通常键长可增加 15%或更多。例如，基态甲醛分子的 C═O 键长是 0.121nm，而其 S_1 态的 C═O 键长变为 0.132nm。乙炔在基态时，两个碳原子之间的键长是 0.120nm，而其在 S_1 态和 T_1 态时分别为 0.132nm 和 0.136nm。随着键长的增加，键能和键序也会随之降低。这样化学键就变弱了，这也将导

致化学反应的发生变得更为容易。

3）改变键角和分子的平面性

例如，甲醛分子中的4个原子在基态时，处于同一平面内。但在 S_1 态时，两个氢原子偏离原平面的角度达到25°。在 T_1 态时，氢原子更偏离原平面35°。在基态时乙炔的4个原子在一条直线上，而在激发态时，两个氢原子位于碳-碳键的两侧，成反式构型。再如乙烯在基态时，6个原子位于同一平面内，而在激发态时两个—CH_2—基团分处在两个相互垂直的平面内。也就是说，在基态时C—C键未发生旋转时分子的能量最低；而在激发态时（S_1 态和 T_1 态），两个 CH_2 基团间的C—C键旋转90°时分子的能量最低。

4）电子构型的改变

分子被激发后，可导致碳原子化学键的杂化性质改变。例如，甲醛分子被激发后，碳原子化学键的性质由 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化。乙炔分子激发后，碳原子键由sp杂化变为 sp^2 杂化。碳原子化学键杂化性质的改变，自然也将导致键长、键角和化学性质上的改变。

5）改变分子的极性

我们已经知道，产生跃迁矩是分子激发的基本条件。分子激发后，电荷分布发生改变，这自然会导致分子极性和偶极矩的改变。分子被激发后，其极性可能增加也可能减少。这正是溶剂极性增加会导致分子吸收光谱红移和蓝移的原因。多数有机化合物在发生 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁后，其极性将较基态时增大；而发生 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁后形成的激发态，其极性一般将较基态时减小。这正是属于 $n\rightarrow\pi^*$ 的化合物，其吸收光谱的 ε_{max} 一般随溶剂极性增加而蓝移，而属于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的化合物，其吸收光谱的 ε_{max} 一般随溶剂极性增加而红移的原因。

如果我们知道了一个化合物基态的偶极矩及其吸收和发射光谱，我们可利用下面的公式计算其激发态的偶极矩：

$$\Delta\nu = [2(\mu_e - \mu_g)^2/(hca^3)][(D-1/2D+1)-(n^2-1/2n^{2+1})]$$
$$= [2(\mu_e - \mu_g)^2/(hca^3)]\Delta f \quad (2\text{-}26)$$
$$\Delta f = (D-1)/(2D+1)-(n^2-1/2n^{2+1}) \quad (2\text{-}27)$$

式中，μ_e 和 μ_g 分别为激发态和基态的偶极矩；a 为溶质分子所在球腔的半径——Onsager球形腔半径（其值多可从文献中查到）；D 和 n 分别为溶剂的介电常数与折射率；h 为普朗克常量；c 为光速。用 $\Delta\nu$ 对 Δf 作图，从所得直线的斜率并依据 μ_g、h、c 和 a 的数值，可计算得到激发态的偶极矩 μ_e。

6）p*K* 值的改变

pK 值是分子酸碱性的数字化表示。分子被激发后，分子中的电荷分布发生了变化，因而也会改变分子的酸碱性——pK 值。基态时，酸RH与其共轭碱 R^- 之间的平衡为



$$RH + H_2O \rightleftharpoons R^- + H_3O^+$$

激发态时，这种平衡关系为



$$RH^* + H_2O \rightleftharpoons R^{-*} + H_3O^+$$

上述两式平衡常数的负对数，分别为分子在基态与激发态时的pK 及pK^*。

若 RH^* 和 R^{-*} 都能发荧光，当在某一pH范围内，源于 RH^* 和 R^{-*} 的荧光都能观察到且强度近乎相等时，这时的pH就给出了pK^* 的近似值。

pK^* 与 pK 的更普遍的关系是 Förster 提出的如下关系式

$$pK - pK^* = (E_1 - E_2)/2.3RT = hc\Delta\nu/2.3RT \tag{2-28}$$

式中，E_1 和 E_2 分别为酸 RH 及其共轭碱 R^- 的 O—O 带（从基态零振动能级到激发态的零振动能级的跃迁）的吸收能。

根据量子化学的分子轨道概念，酸是以没有电子占据的空轨道参与化学反应的化学物质；碱是以有电子占据的占有轨道参与化学反应的化学物质。由于电子的激发，激发态的占有轨道和非占有轨道的电子分布情况都与基态发生了变化。因此，表示激发态酸碱性的 pK 值发生改变是必然的。与基态相比，激发态的 pK 值改变有两种情况：

（1） $pK(S_0) > pK(T_1) \gg pK(S_1)$

（2） $pK(S_0) < pK(T_1) \ll pK(S_1)$

上述两式表明，激发态的 pK 值可能小于、也可能大于基态时的 pK 值；但是无论在哪种情况下，T_1 态与 S_1 态 pK 值的改变方向都是相同的；而且 T_1 态的 pK 值与基态 pK 值相差不大，但是 S_1 态的 pK 值总是与基态时相差很大。

当分子的酸性基团是电子给体时，一般属于第一种情况。这时 S_1 态是较基态（S_0）强得多的酸。例如苯酚，其 $pK(S_0)=10.0$，$pK(T_1)=8.5$，$pK(S_1)=4.0$。再如，1-萘酚 S_1 态的酸性较其 S_0 态的酸性大 7 个数量级。2-萘胺在 S_0 态时 $pK=4$，其 T_1 态的 $pK=3$，酸性仅增大 1 个数量级。其 S_1 态的 $pK=-2$，即 S_1 态的酸性较 S_0 态大了 6 个数量级。在这种情况时，激发态是比基态更强的酸或更弱的碱。

如果分子的酸性基团是电子受体，一般属于第二种情况，其 S_1 态是较 S_0 态弱得多的酸。例萘-1-甲酸，其酸性基团羧基是电子受体。它的 $pK(S_0)=3.7$，$pK(T_1)=4.8$，$pK(S_1)=11$。即该分子的 T_1 态的酸性仅比 S_0 态低 1 个数量级，但其 S_1 态的酸性较 S_0 态小 7 个数量级。在这种情况时，激发态是比基态更弱的酸或更强的碱。

一般来说，酚、硫醇和芳胺类化合物属于第一种情况，在激发后酸性增加，pK 值降低；而具有最低（π,π^*）单重态的羧酸、醛、酮以及含氮和硫的杂环化合物属于第二种情况，在激发后 pK 值增加，成为更弱的酸或更强的碱。

总之，同一分子在激发态时的酸碱性，与基态时相比，往往会发生很大的变化。表 2.3列出了一些有机分子 S_0 态、S_1 态和 T_1 态的 pK 值。

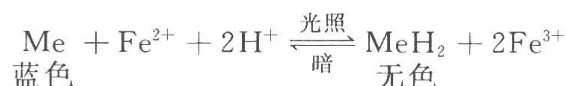
表 2.3　一些化合物的 S_0 态、S_1 态和 T_1 态的 pK 值

化合物	$pK(S_0)$	$pK^*(S_1)$	pK^T（闪光光解）[a]	pK^T（磷光）[b]
苯酚	10.0	4.0	—	8.5
2-萘酚	9.5	3.1	8.1	7.7
2-萘甲酸	4.2	10～12	3.8	4.6
1-萘甲酸	3.7	10～12	4.0	4.2
吖啶离子	5.5	10.6	5.5	—
喹啉嗡离子	5.1	—	6.0	5.8
萘氨基离子	4.1	−2	3.3	3.1

a. pK^T 数值从闪光光解法得到；b. pK^T 数值从磷光法得到。

7）氧化还原电位的改变

氧化还原性能是分子的重要化学性质之一。一个化合物的氧化还原能力通常用其氧化还原电位来表示。分子的激发态与其基态相比，氧化还原能力也有很大的改变。例如，在基态时碱性亚甲蓝（Me）分子不能氧化二价铁离子（Fe^{2+}），即该染料遇 Fe^{2+} 不褪色。但当该染料被光照激发时，它可将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，同时自身还原（MeH_2）褪色。但当移去光源后，Fe^{3+} 又被还原为 Fe^{2+}，同时该染料分子的蓝色又重新恢复。这种关系可表示为



$$\underset{\text{蓝色}}{Me} + Fe^{2+} + 2H^+ \underset{\text{暗}}{\overset{\text{光照}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{无色}}{MeH_2} + 2Fe^{3+}$$

这是一个电子转移反应，亚甲蓝是电子受体，在基态时的电子亲和力比给体 Fe^{2+} 低，不能发生化学反应。也就是反应的自由能改变 $\Delta G > 0$，反应不能自发进行。但当亚甲蓝在激发态时，情况则发生了变化，反应就能够进行了。我们知道，二氧化碳和水生成碳水化合物的反应，在普通情况下也不能发生。但当在光照和某些色素的参与下，这个光合作用的基本化学反应就能够进行了，道理是同样的。

8）电离势和电子亲和能的改变

电离势与电子亲和能都是物质的基本物化性质之一，也对物质的化学反应有重要的影响。激发态分子较其基态的电离势要小，而电子亲和能却较基态时大。也就是说，激发态分子更容易失去电子，可以作为电子给体；激发态分子也更容易获得电子，可以作为电子受体。这也正是激发态分子化学性质更活泼的原因之一，激发态分子更容易发生电子转移反应也源于此。

9）前线轨道能级及其对称性的改变

分子的 HOMO 和 LUMO 被日本量子化学家福井谦一称为前线轨道。前线轨道对一个化合物的化学性质有着特别重要的影响。分子被激发后，其 HOMO 和 LUMO 的位置发生了颠倒，即基态时的 LUMO 成了实际上的有一个电子占据的最高占据轨道，而基态时的 HOMO 则成了激发态时的可以再充填电子的能量更低的半空轨道（即此轨道中只有一个电子）。激发后新形成的前线轨道都只有一个电子占据，都可以给出电子，也都可以再充填电子。化学反应实质上就是电子在各种分子轨道中移动和充填的过程。这种过程的发生除与电子所处轨道的能量有关外，也与该轨道的对称性有重要关系。分子被激发后，其新形成的 HOMO 和 LUMO 可能会与原有的HOMO及 LUMO 的对称性有所不同，因而依据分子轨道对称守恒原理，就可能改变相应化学反应的途径和产物的构型。我们从前线轨道理论和分子轨道对称守恒原理知道，分子轨道能级及其对称性的改变都将会对光化学反应发生重要的影响。

10）化学性质的改变

由于激发态的上述诸多物理性质的改变，激发态产生许多新的化学性质，可以发生基态分子所没有的许多新的化学反应也就不难理解了。关于激发态的新的化学性质，将在以后的相关章节中做介绍。

2.1.8 激发态的寿命

前文中已多次谈到激发态的寿命问题，但一直未给出其确切的定义。此前读者可能

只是根据常识去理解激发态的寿命问题。根据常识，寿命一般是指存在的时间。激发态的寿命与其存在时间有关，但绝不就是它存在的时间。因为1mol化合物有6.02×10^{23}个分子，即使只有1%被激发，激发态分子也将达6.02×10^{21}个。试想这样巨大数量的激发态分子怎么可能在同一时间失活到基态呢？

在光化学中，激发态的寿命被定义为其各种衰变速率常数之和的倒数。例如，在只有分子内的物理衰变时，第一激发单重态(S_1)的寿命：

$$\tau_S = 1/(k_f + k_{ic} + k_{st}) = 1/k_{is} \qquad (2\text{-}29)$$

式中，k_f、k_{ic}和k_{st}分别为S_1态的三种分子内失活过程荧光、内转换和系间窜越的速率常数；k_{is}为S_1态的所有分子内衰变速率常数之和。

$$k_{is} = k_f + k_{ic} + k_{st} \qquad (2\text{-}30)$$

类似地，当只有分子内的物理衰变时，第一激发三重态的寿命：

$$\tau_T = 1/(k_p + k_{ts}) = 1/k_{ip} \qquad (2\text{-}31)$$

式中，k_p和k_{ts}分别为T_1态的磷光速率常数与系间窜越的速率常数；k_{ip}为三重态分子内衰变速率常数之和。

$$k_{ip} = k_p + k_{ts} \qquad (2\text{-}32)$$

上述激发态寿命的定义在理论上含义十分明确，只是未直接与时间相关。于是也有人把激发态寿命定义为激发态衰变到初始时的1/e所需要的时间。e是自然对数的底，其值近似为2.718。这一定义虽然形式上与式(2-29)和式(2-31)毫无关联，但实质上它是式(2-29)和式(2-31)定义的自然结果。因为激发态的衰变遵从一级反应动力学，根据一级反应动力学公式($[A_t^*]=[A_0^*]e^{-kt}$)和激发态寿命的定义，我们可以方便地推导出激发态寿命是其衰变到初始时的1/e所需要的时间。

据此，可能更便于直接地理解和测定激发态的寿命。例如，激发态的辐射(如荧光)强度与激发态分子的数目成正比，激发态分子数目衰变到初始时的1/e，其辐射(如荧光)强度也将是初始时的1/e。这样根据荧光强度和磷光强度的衰减情况，我们就可方便地测定荧光寿命和磷光寿命。根据定义，荧光和磷光寿命就是其强度衰减到初始时的1/e所需要的时间。

当分子间衰变过程及化学反应也同时存在时，S_1态的实际寿命为

$$\tau_S = 1/(k_{is} + k_{it} + k_r) \qquad (2\text{-}33)$$

式中，k_{it}为分子间物理衰变过程(能量转移及电子转移)速率常数之和；k_r为化学反应的速率常数。显然，这时的寿命τ_S较只有分子内衰变时更短。

应当注意，荧光寿命τ_f也就是单重态(S_1)寿命τ_S；磷光寿命τ_p也就是三重态寿命τ_T，即$\tau_f=\tau_S$，$\tau_p=\tau_T$。但当分子间物理衰变或化学反应存在时，荧光寿命和磷光寿命也将比只有分子内物理衰变时更短。

为了理论和实际应用上的需要，还定义了自然辐射寿命(natural radiative lifetime) τ_f^0，也称荧光固有寿命(inherent lifetime)。

$$\tau_f^0 = 1/k_f \qquad (2\text{-}34)$$

$$\tau_p^0 = 1/k_p \qquad (2\text{-}35)$$

也就是说，自然荧光辐射寿命τ_f^0和自然磷光辐射寿命τ_p^0分别是荧光速率常数和磷光速率常数的倒数。显然$\tau_f^0>\tau_f$和$\tau_p^0>\tau_p$。

τ_f^0 也可从公式

$$\tau_f^0 = 10^{-4}/\varepsilon_{max} \tag{2-36}$$

计算得到其近似值。ε_{max}是最大吸收位置的摩尔消光系数。原则上也可用这一公式计算τ_p^0,但计算准确度不理想。

2.1.9 量子产率

一个光子被吸收后,形成一个激发态分子。这个激发态分子可能完成光化学反应,使我们得到所需要的产物。但激发态分子也可能通过分子内或分子间的物理衰变回到基态,这样光化学反应就不能发生,能源就被白白浪费了。我们当然希望被吸收的光能能够得到最充分的利用。为了表示这种利用程度,在光化学中定义了量子产率这一概念。量子产率就是被吸收的光子在某一光化学或光物理过程中利用效率的量度。量子产率一般用希腊字母 Φ 表示。例如,一个从 S_1 态发生的光化学反应的量子产率

$$\Phi_r = k_r/(k_{is} + k_{it} + k_r) \tag{2-37}$$

式中,k_{is}、k_{it}及 k_r 分别为分子内失活速率常数之和、分子间失活速率常数之和及化学反应的速率常数。也就是光化学反应的量子产率是该化学反应的速率常数与所有衰变速率(当然也包括光化学反应这一衰变过程)常数之和的比值。

类似的,当只有分子内物理衰变时,荧光、内转换、系间窜越和磷光的量子产率分别为

$$\Phi_f = k_f/(k_f + k_{ic} + k_{st}) = k_f\tau_s \tag{2-38}$$

$$\Phi_{ic} = k_{ic}/(k_f + k_{ic} + k_{st}) = k_{ic}\tau_s \tag{2-39}$$

$$\Phi_{st} = k_{st}/(k_f + k_{ic} + k_{st}) = k_{st}\tau_s \tag{2-40}$$

$$\Phi_{ts} = \Phi_{st}k_{ts}/(k_p + k_{ts}) = k_{ts}\Phi_{st}\tau_T \tag{2-41}$$

$$\Phi_p = \Phi_{st}k_p/(k_p + k_{ts}) = k_p\Phi_{st}\tau_T \tag{2-42}$$

根据激发态寿命和量子产率的定义,当只有分子内物理衰变时,S_1 态和 T_1 态的寿命也可分别表示为

$$\tau_S = 1/(k_f + k_{ic} + k_{st}) = \Phi_{ic}/k_{ic} = \Phi_{st}/k_{st} = \Phi_f/k_f \tag{2-43}$$

$$\tau_T = 1/(k_p + k_{ts}) = \Phi_{ts}/(k_{ts}\Phi_{st}) = \Phi_p/(k_p\Phi_{st}) \tag{2-44}$$

应当注意,在涉及 T_1 态的量子产率的公式时,公式中存在 Φ_{st}一项。这是因为 T_1 态主要是从 S_1 态经系间窜越而形成的,故从 S_1 到 T_1 态的系间窜越的量子产率 Φ_{st}直接与Φ_{ts}和 Φ_p 相关。

还应注意,T_1 态形成的量子产率 Φ_T 即为从 S_1 到 T_1 的系间窜越量子产率 Φ_{st},也就是

$$\Phi_{st} = \Phi_T = \Phi_p + \Phi_{ts} \tag{2-45}$$

量子产率是个比较容易测定的物理量,有了这一物理量我们就能把真实的荧光寿命与理论的自然荧光寿命直接关联起来。辐射寿命与自然辐射寿命之间的关系如下面的公式所示:

$$\tau_f^0 = \tau_f/\Phi_f \tag{2-46}$$

类似的可以有

$$\tau_p^0 = \Phi_{st}\tau_p/\Phi_p \tag{2-47}$$

这样就可以从辐射寿命、量子产率这些比较容易测定的热力学量求算出理论的物理量 τ_f^0

和 τ_p^0。依据 τ_f^0 和 τ_p^0 的定义，就可计算出难于直接测定的动力学量速率常数了。

2.2 激发态的衰变概述

激发态分子处于高能和不稳定状态，很容易以各种方式释放出它从基态跃迁到激发态时所吸收的能量，重新回到稳定的基态。这一过程称为激发态分子的衰变(decay)或失活(deactivation)。失活既可以是分子内的，也可以是分子间的；既可以物理失活，也可以通过化学反应失活。激发态分子的这些失活或衰变途径可以用图 2.9 来概括，这些过程都是分子光化学研究的主要内容。

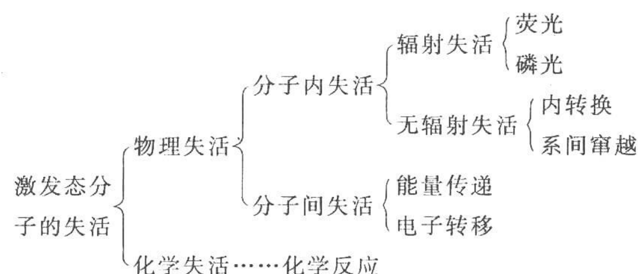


图 2.9　激发态分子的失活途径

不管有没有分子间的物理失活和化学反应发生，分子内的物理失活总是要不可避免地发生。而且分子内的失活速率常数也不受分子间物理失活和化学反应的影响，它是分子的固有属性(但可能受体系内某些因素的影响，参见 2.4、2.5、2.10 和 2.11 各节)。与此相反，分子内的失活却总会对分子间的物理失活和化学反应过程发生重要的影响。激发态分子内的物理失活过程如图 2.10 所示，包括辐射跃迁(图中直线所示的过程——F 和 P)和非辐射跃迁(图中波浪线所示的过程——IC 和 ISC)。辐射跃迁包括荧光(通常用英文字母 F 表示)和磷光(通常用英文字母 P 表示)过程，非辐射跃迁也被称为无辐射跃迁，包括内转换(通常用 IC 表示)和系间窜跃(通常用 ISC 表示)。图中的 IC、F、P 和 ISC 分别表示内转换、荧光、磷光和系间窜越过程，ISC 后面括号中的 ST 和 TS 分别表示从单重态 S(图中为 S_1)向三重态 T(图中为 T_1)和从三重态 T(图中为 T_1)向单重态 S(图中为 S_0)的系间窜越。

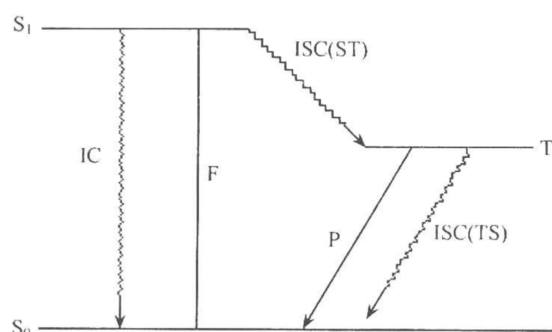


图 2.10　激发态的分子内物理失活过程

总之，激发态的分子内物理衰变，不仅是激发态分子的重要光物理过程，而且对激发态分子间的物理衰变及光化学反应也有十分重要的影响。因此，激发态的分子内物

理衰变始终是分子光化学研究中的不可或缺的重要内容，是光化学研究的重要基础问题之一。诚然，除了分子间的能量转移（也称能量传递）和电子转移外，某些分子也可能发生分子内的能量转移或电子转移，这也是激发态的分子内物理衰变过程。相关问题将在本书第3章中叙述，不在本章叙述之列。本章仅介绍激发态分子内物理衰变的辐射跃迁和无辐射跃迁的理论问题、影响因素和某些近期的研究进展。

2.3 辐射跃迁与光吸收的关系

辐射跃迁是通过释放光子而从高能激发态失活到低能状态的过程，是光吸收的逆过程。因此，辐射跃迁与光吸收有着多方面的密切关系。了解它们的关系与特征，对于我们认识和研究辐射跃迁具有重要意义。

1. 光吸收和辐射跃迁都导致分子轨道电子云节面数的改变

辐射跃迁包括荧光和磷光过程，是光吸收的逆过程。光是电磁波的一部分，是有节面的。分子中电子的运动也具有波性，分子中电子运动轨道的能级是与其运动轨道的节面（在节面处电子出现的概率为零）数相关的。没有节面的轨道处于能量最低的能级，随着节面数的增加，分子轨道的能量也将逐步升高。光吸收的本质是导致分子中相应的电子运动轨道节面的增加——能量升高，辐射跃迁则导致分子中相应电子运动轨道节面的减少——能量降低。例如，丁二烯发生 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁时（光吸收），丁二烯 π 键分子轨道 ψ_2 中的一个电子将跃迁到原来没有电子占据的 LUMOψ_3，这样 ψ_3 就成了新的 HOMO。由图2.11可看出，丁二烯的新的最高占据轨道 ψ_3 有两个节面，较 ψ_2 分子轨道（有一个节面）增加了一个节面。相反，当丁二烯的(π,π^*)激发态分子经辐射跃迁失活时，被激发到 ψ_3 轨道上的电子将重新回到 ψ_2 轨道。失活后的 ψ_2 仍为最高占据轨道，其节面数较 ψ_3 减少一个。总之，吸收光子的过程使分子的能量增加，导致相应分子轨道节面数的增加；辐射过程使分子能量降低，导致相应分子轨道节面数的减少。能量的增减将导致相应分子轨道节面数的增减，这也就导致了相应分子轨道的对称性发生了改变。例如，ψ_2 是对称（或称对映）的轨道，即通过对称中心（C^2 与 C^3 化学键的中点处）反演，碳原子 π 轨道电子云的正负符号不变；ψ_3 是反对称（或称反对映）的轨道，即通过对称中心（C^2 与 C^3 化学键的中点处）反演，碳原子 π 轨道电子云的正负符号改变。

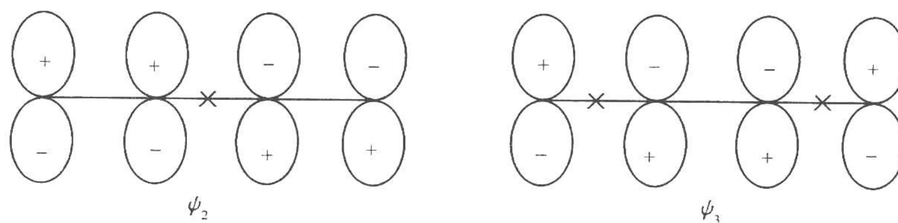


图2.11　丁二烯的 ψ_2 和 ψ_3 分子轨道

×处为分子轨道的节面

2. 辐射跃迁与光吸收过程遵从相同的选择规则

如选择规则所述，有些分子容易吸收光子发生从基态到激发态的跃迁(摩尔消光系数可达 $10^4 \sim 10^5$)，而另有一些分子则很难发生这种跃迁(摩尔消光系数仅为 10^{-2} 甚至更小)。符合选择规则的跃迁容易发生，不符合选择规则的跃迁则很难发生。这在化学上表现为有些化合物的摩尔消光系数很大，可达 $10^4 \sim 10^5 \mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$，而另外一些化合物的摩尔消光系数则很小，仅为 $10^{-3} \sim 10^{-2}\ \mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$。与此类似，从激发态失活到基态的辐射跃迁，也遵从同样的选择规则，即电子自旋不发生改变、跃迁涉及的分子轨道的对映性发生改变并有较大空间重叠时，这类分子的辐射跃迁容易发生；而当电子自旋发生改变、跃迁涉及的分子轨道的对映性相同和空间重叠很小时，这类分子的释放光子的辐射跃迁将难于发生，或者说发生的概率很小。

辐射跃迁与光吸收过程遵从同样的选择规则也可从式(2-48)看出

$$\begin{aligned} k_e &= 3 \times 10^9 \nu_0^2 \int \varepsilon \mathrm{d}\nu \\ &\approx \nu_0^2 f \end{aligned} \tag{2-48}$$

式中，k_e 为辐射发射的速率常数；ν 为波数；ν_0 为光谱最大吸收处的波数；f 为振子强度。也就是表示辐射跃迁发生难易的辐射发射速率常数 k_e 与表示吸收跃迁发生难易的振子强度 f 成正比关系。辐射速率常数 k_e 与振子强度 f 之间的正比关系也可从表 2.1 所列的数据中看出。

3. 光吸收和辐射跃迁都将导致分子偶极矩的改变

我们知道从物理学的角度上说，跃迁矩是吸收光子的跃迁是否容易发生的量度，跃迁矩为零的跃迁是严格禁阻的，跃迁矩越大则跃迁越容易发生。跃迁矩是与跃迁前后分子偶极矩改变相关的物理量。由于辐射跃迁是电子从一个高能轨道回到低能分子轨道，因此分子中电子的排布也发生了改变，这同样导致分子偶极矩的改变。诚然与吸收光子的跃迁导致的偶极矩改变在大小变化上是相反的。

4. 辐射跃迁与光吸收都遵从 Franck-Condon 原理

与分子的光吸收过程一样，辐射跃迁也是垂直跃迁，即在发生跃迁的瞬间，分子的几何构型不发生改变，遵从 Franck-Condon 原理。但在跃迁发生后，激发态分子为求其能量最低，其构型将发生改变。化合物吸收光子到达激发态后，吸收部位的化学键被削弱，键长将变长，即跃迁的瞬间产生的是一个激发部位键长被“压缩”了的激发态。在辐射跃迁的瞬间，由于也是垂直跃迁，激发部位的键长在跃迁过程中未发生改变。达到基态时，激发部位的键长仍如其在激发态时的情况(键长较基态时要长)。故辐射跃迁产生一个激发部位“伸张”了的基态分子。自然这个“伸张”的基态将由于稳定的需要，很快达到基态分子应有的平衡和稳定构型。

5. 吸收光谱和发射光谱

光吸收过程的许多性质可在其吸收光谱中得到显示，辐射跃迁的某些性质则可在其

发射光谱中得到展现。光吸收与辐射跃迁的诸多对应关系，也可在相应的吸收光谱与发射光谱中得到显示。

吸收光谱是物质的吸光强度作为照射波长的函数所画出的图形。吸收光谱的 0-0 带，对应于跃迁所需要的最低能量。0-0 带的波长对应于基态和激发态的零振动能级之间的能差。依据 0-0、0-1、0-2…带的位置可以计算振动能级之间的能差。

发射光谱是物质的发光强度（在某一固定吸收强度下）作为发射光谱波长的函数所画出的图形，其 0-0 带对应于发射辐射的最高能量。当化合物的浓度[A]较小时，发射强度

$$I_e = 2.303 I_0 \varepsilon_A L \Phi_e^A [A] \tag{2-49}$$

式中，I_0 为照射光的强度；ε_A 为物质 A 的摩尔消光系数；Φ_e^A 为分子 A 发射辐射的量子产率；[A]为吸光物质 A 的浓度；L 为光程长度——照射光作用于底物 A 的光程。根据 Kasha-Vavilov 规则，Φ_e^A 与照射波长无关，由分子 A 的内在性质决定。因此当[A]、I_0 和 L 确定时

$$I_e \propto \varepsilon_A \tag{2-50}$$

这时发射光谱将与吸收光谱有同样的形状（如图 2.12 所示）。在多原子分子中常观察到这种情况；但在简单分子中，发射光谱和吸收光谱没有这种对应关系。这被称为 Levschin 规则，这是因为简单分子的激发态构型与基态构型相差很大。

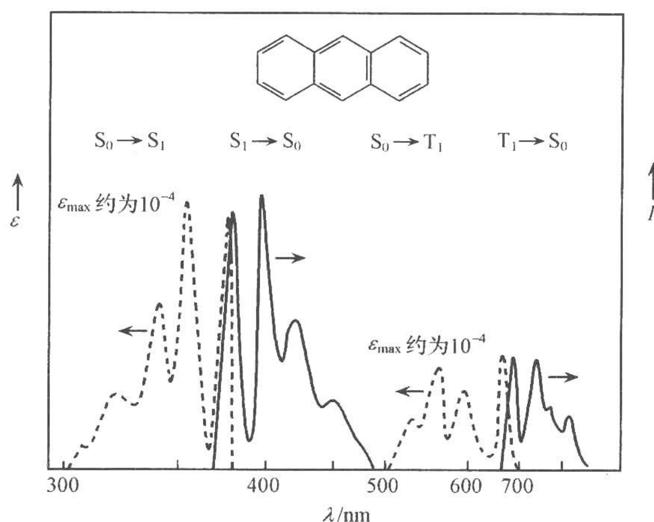


图 2.12 蒽在溶液中的吸收（虚线）和发射（实线）光谱

2.4 荧 光

荧光是辐射跃迁的一种，是激发态分子衰变到多重性不变的低能状态时所释放的辐射。各类有机化合物[1~6]、高聚物[7]和有机液晶物质[8]等的荧光都已被广泛地研究与报告。某些物质的双光子激发荧光光谱[9]、几种新染料[10,11]的双光子荧光性质和表面键联染料的双光子激发荧光光谱[12]也已被报道。

2.4.1 荧光产生的条件

化合物发射的荧光有时可以用眼睛观测到。例如，蒽在被光照射后，我们常可观测到

它有淡黄绿色的光发出。像蒽、芘等分子，发射荧光的能力很强，其荧光很容易被观测到；但也有一些化合物很难或根本不发射荧光，如吡啶、丁二烯等。是什么因素决定着一个物质是否发射荧光呢?

物质发射荧光的能力与其激发态的性质相关。我们知道，激发态是物质的高能和不稳定状态，它可以通过向环境释放热量的形式释放激发能，回到基态或其他低能状态，这就是非辐射跃迁；激发态分子也可通过释放辐射的形式回到低能状态，这时我们可观测到荧光或磷光，这就是辐射跃迁；激发态还可因其高能和不稳定，直接导致化合物的分解。显然，当激发能的吸收会直接导致化合物的分解时，激发态一旦形成，将很快导致激发态分子的分解。因此，该激发态分子就不会发生辐射跃迁，也就不会产生荧光。所以当化合物跃迁时所需要的激发能越大，其分解时断裂最弱的化学键所需能量越低时，该化合物的激发态越容易直接分解，这时我们就不能观测到它的发光。由此可知，一个化合物能够产生荧光的最基本的条件就是它发生多重性不变的跃迁时所吸收的能量小于断裂该分子最弱的化学键所需要的能量。例如，丁二烯在乙醇中的 λ_{max} 为 210nm，此波长对应的能量是 590kJ/mol，此值大于丁二烯最弱的化学键的键能 525kJ/mol，因此丁二烯在乙醇中不发射荧光。1,4-二苯基丁二烯的 λ_{max} 为 350nm，此波长对应的能量是 336kJ/mol，此值低于其最弱键的键能 525kJ/mol，这样 1,4-二苯基丁二烯就可能产生荧光。

2.4.2 影响荧光的主要因素

一个化合物分子发生多重性不变的跃迁时所吸收的能量小于断裂其最弱的化学键所需要的能量，只是产生荧光的必要条件。一个化合物的荧光还受多种其他因素的影响。这些影响因素主要是以下几点。

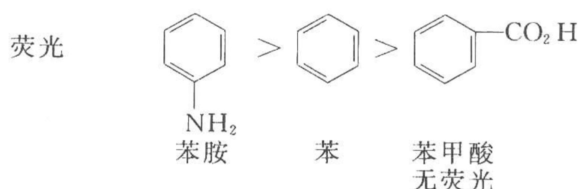
1. 荧光基团

一个化合物要能产生荧光，在其结构中必须有荧光基团(fluorophore)。常见的荧光基团主要是 ═C═O，—N═O，—N═N—，>C═N—，>C═S，（苯环），（4-吡喃酮环），（噁嗪环），（吡啶环）等。当这些基团是分子的共轭体系的一部分时，则该化合物可能产生荧光。

2. 荧光助色团

可使化合物荧光增强的基团被称为荧光助色团(fluorochrome)。荧光助色团一般为给电子取代基，如—NH_2、—OH 等。相反，吸电子基团如—COOH、—CN 等减弱或抑制荧光的产生，被称为荧光消色团。这是因为给电子取代基使与之相连的不饱和体系的最高占有轨道(HOMO)的能级升高，因此导致该化合物给出 π 电子的能力增加[13~17]。给电子取代基也使 HOMO 和 LUMO 之间的能隙减小，并使相应跃迁的发生变得容易。因

此导致化合物发生跃迁时所需吸收的能量减小，并容易发生向激发态的跃迁，从而有利于荧光的产生。吸电子基团总是使化合物的不饱和体系的 HOMO 能级降低[13~17]，这导致化合物给出 π 电子的能力降低，并导致 HOMO 与 LUMO 之间的能隙变大。因此该化合物发生跃迁时所需吸收的能量将更大，并导致相应跃迁的发生变得困难。鉴于吸光过程与辐射过程遵从同样的选择规则，并基于荧光产生的条件，给电子取代基将有利于荧光的产生，而吸电子取代基将不利于荧光产生。例如，苯胺、苯和苯甲酸的荧光依次减弱，苯甲酸实际上无荧光。



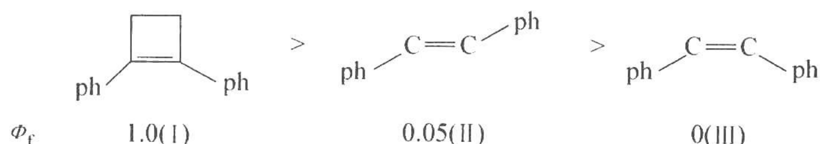
3. 增加稠合环可增强荧光

增加共平面的稠合环的数目，特别是当稠合环以线型排列时，将有利于体系内 π 电子的流动，从而使体系发生跃迁所需吸收的能量降低，这将有利于荧光的产生。例如，下列化合物的荧光强弱次序是



4. 提高分子的刚性可增强荧光

因为刚性增加后，将减弱分子内的振动，从而使分子的激发能不易因振动而以热能形式释放；另外，分子刚性的增加，常有利于增加分子的共平面性，从而有利于增大分子内 π 电子的流动性，也就有利于荧光的产生。例如，下列化合物的荧光量子产率 Φ_f 分别是



化合物(Ⅰ)的碳-碳双键被四元环所固定，有较强的刚性，故荧光量子产率很大。化合物(Ⅱ)较化合物(Ⅲ)有更好的平面性，故荧光量子产率大于化合物(Ⅲ)。偶氮苯与杂二氮菲在结构上也十分类似，但前者是非荧光物质，而后者则是荧光物质，这也是因为杂二氮菲分子具有更强的刚性所致。

5. 激发态电子组态的影响

根据 Kasha[18] 规则，我们观测到的物质的荧光，都是从 S_1 态(第一激发单重态)发出的。有机化合物的第一激发单重态(S_1)通常有两种电子组态，一种是 $S_1(\pi,\pi^*)$ 态，另一

种是 $S_1(n,\pi^*)$态。由于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁是一种允许的过程，因此由(π,π^*)态发射荧光的辐射跃迁 $\pi^*\rightarrow\pi$ 也是一个允许的过程。与之相反，$n\rightarrow\pi^*$ 跃迁是一禁阻的过程，因此由(n,π^*)态发射荧光的辐射跃迁 $\pi^*\rightarrow n$ 也是一个禁阻的过程。所以当 S_1 态的电子组态是(π,π^*)态时，有利于荧光的产生；当 S_1 态的电子组态是(n,π^*)态时，不利于荧光的产生。例如，苯的 S_1 态为(π,π^*)态，其荧光量子产率 Φ_f 为 0.2，同样条件下 S_1 态为(n,π^*)态的二苯酮，其 $\Phi_f=0$。

6. 体系中的重原子将导致荧光量子产率 Φ_f 的降低

因为重原子具有增强系间窜越的作用，将增大从 S_1 态向 T_1 态的系间窜越的速率常数和量子产率，从而导致降低荧光量子产率 Φ_f。例如，表 2.4 中的化合物随着萘分子中卤原子的相对原子质量的增加，荧光量子产率逐步降低。这被称为分子内重原子效应。

表 2.4　萘和卤代萘的荧光量子产率

化合物	萘	1-Cl-萘	1-Br-萘	1-I-萘
Φ_f	0.2	0.05	0.002	0

表 2.5 列出了萘在不同溶剂中的荧光量子产率。表中数据表明，随着溶剂中卤原子的相对原子质量的加大，萘的荧光量子产率不断降低。这是分子外重原子对荧光的减弱效应，即分子外重原子效应。

表 2.5　萘在不同溶剂中的荧光量子产率

溶剂	EPA	氯丙烷	溴丙烷	碘丙烷
Φ_f	0.55	0.44	0.13	0.05

注：EPA 是乙醚、异戊烷和乙醇的混合物，体积比为 2：2：5。

7. 溶剂极性的影响

增加溶剂的极性一般有利于荧光的产生。例如，喹啉、吡啶、吖啶在非极性溶剂中无荧光，而在极性溶剂中它们都可以产生荧光。4′-*N*,*N*-二甲基黄酮在环己烷中的荧光量子产率 Φ_f 仅为 0.007，而在乙腈中 Φ_f 为 0.96。但黄酮类化合物在质子性溶剂中 Φ_f 会明显降低，这是分子内电荷转移导致荧光猝灭造成的[19~21]。

8. 温度的影响

降低体系温度可以提高荧光量子产率，例如，顺式二苯乙烯在 25℃时，其荧光量子产率 $\Phi_f=0$，但在 77K 时，$\Phi_f=0.75$。这是因为温度降低后，分子的热振动降低，不利于分子以散热的方式衰变，从而提高了其以释放辐射形式衰变的概率，即提高了荧光量子产率。

9. 其他因素

其他因素如氢键、吸附、溶剂黏度等均可提高荧光量子产率，因为这些因素都能降低分子的热振动，提高分子的共平面性与刚性，从而能够提高荧光量子产率。

从表 2.6 中所列出的一些化合物的荧光量子产率数据也可看出上述因素对化合物荧光量子产率的影响，可用上述因素对表中化合物的荧光量子产率的大小做出合理的解释。

表 2.6　一些化合物的荧光量子产率

$^1(\pi,\pi^*)$化合物	Φ_f	$^1(\pi,\pi^*)$化合物	Φ_f
苯	0.2		
萘	0.2	Ph Ph	0.05
蒽	0.4	Ph Ph	0.00
芘	0.7	Ph Ph	1.0
苝	1.0	$^1(n,\pi^*)$化合物	Φ_f
1-Cl-萘	0.05	Ph_2CO	0
1-Br-萘	0.02	$CH_3COCOCH_3$	0.002
1-I-萘	0	Me_2CO	0.001

2.4.3　荧光速率常数、强度、量子产率和荧光寿命

荧光速率常数、强度、量子产率和荧光寿命都是描述荧光性质的重要物理量，主要由激发态的物理性质决定。

1. 荧光速率常数

荧光速率常数 k_f 与荧光自然辐射寿命 τ_f^0 互为倒数关系(式 2-34)，所以

$$k_f = 1/\tau_f^0 \tag{2-51}$$

根据荧光速率常数 k_f 与荧光自然辐射寿命 τ_f^0 的关系，并依据计算自然辐射寿命 τ_f^0 的经验公式 $\tau_f^0 = 10^{-4}/\varepsilon_{max}$[式(2-36)]可得

$$k_f = 10^4 \varepsilon_{max} \tag{2-52}$$

式(2-52)表明一个化合物的荧光速率常数 k_f 与该化合物的摩尔消光系数成正性关系，也是物质的固有属性。它不受外界条件如温度、重原子等的影响，荧光化合物的 k_f 一般为 $10^8 \sim 10^9 s^{-1}$。当 k_f 大于或可与其他失活过程相竞争时，则该物质表现有荧光；当 k_f 不能与其他失活过程相竞争时，则该物质不能被观测到荧光。

式(2-52)所展现的荧光速率常数 k_f 与该化合物的摩尔消光系数 ε_{max} 成正相关的事实，也是辐射跃迁与光吸收遵从相同的选择规则的体现。

2. 荧光强度

荧光强度 I_f 不是激发态的固有属性，它随物质所吸收的光强和发射光波长而改变。一个物质的荧光发射强度 I_f 与其荧光量子产率 Φ_f 及该物质所吸收的光强 I_a 相关

$$I_f = \Phi_f I_a = \Phi_f I_0 (1 - e^{-2.303\varepsilon c L}) \tag{2-53}$$

式中，I_0 为入射光强度；ε 为该物质的摩尔消光系数；c 为化合物在体系中的浓度；L 为光程长度。当只有小部分光被吸收时，式(2-53)可以简化为

$$I_f = \Phi_f I_0 2.303\varepsilon c L \tag{2-54}$$

荧光强度的衰减遵从一级反应动力学方程

$$I_f(t) = I_f(0)e^{-kt} \tag{2-55}$$

式中，$I_f(0)$为初始时的荧光强度；$I_f(t)$为经历时间 t 后的荧光强度；k 为激发态的分子内失活速率常数之和。因为 S_1 态的失活速率常数之和 k 与荧光寿命 τ_f 互为倒数关系，即

$$k = 1/\tau_f \tag{2-56}$$

所以

$$I_f(t) = I_f(0)e^{-t/\tau_f} \tag{2-57}$$

将式(2-57)积分可得

$$\ln I_f(t) = \ln I_f(0) - t/\tau_f \tag{2-58}$$

从式(2-58)可看出，$\ln I_f(t)$与时间 t 呈直线关系，此直线的斜率即为 $1/\tau_f$。由此可得到 S_1 态的寿命 τ_f 及失活速率常数之和。

3. 荧光量子产率

荧光量子产率 Φ_f 被定义为荧光发射量子数与被物质吸收的光子数之比，也可表示为荧光发射强度与被吸收的光强之比，或表示为荧光发射速率与吸光速率之比。即

$$\begin{aligned}\Phi_f &= \text{荧光发射量子数} / \text{吸收的光子数} \\ &= k_f[S_1] / \text{吸光速率} \\ &= I_f / I_a\end{aligned}$$

当只有分子内物理失活时，荧光量子产率如公式 $\Phi_f = k_f/(k_f + k_{ic} + k_{st})$所示。不同化合物的 Φ_f 的差别可以很大，Φ_f 也受环境（如温度、溶剂等）的影响。例如，低温导致一个化合物的 Φ_f 增大，高温导致一个化合物的 Φ_f 降低。溶剂极性增加一般也会使 Φ_f 增大，含重原子的溶剂则使 Φ_f 降低。

一般情况下，Φ_f 不随激发光波长而改变，这被称为 Kasha-Vavilov 规则。但如果形成的激发态会导致化学反应，则可能使 Φ_f 受到影响。例如，在低压气相以 254nm 的光激发苯，$\Phi_f = 0.4$。而当以小于 240nm 的光激发时，则无荧光被检测到。这是因为苯的高振动能级的 S_1 态会使其转变为杜瓦苯。

由于荧光的非单色性、各向的不均匀性、二级发射和被测溶液的不稳定性等原因，荧光量子产率的直接测定往往重复性较差。为此可用一已知其荧光量子产率的参比化合物在相同条件下对照测定，并用下面的公式计算目标化合物的荧光量子产率。

$$\Phi_f = \Phi_{fs}(I_f \varepsilon_s c_s / I_{fs} \varepsilon c) \tag{2-59}$$

或表示为

$$\Phi_f = \Phi_{fs}(S/S_s) \tag{2-60}$$

式中，Φ_{fs}、ε_s、c_s 和 I_{fs}分别是参照物的荧光量子产率（已知）、摩尔消光系数、溶液浓度和荧光强度；I_f、ε 和 c 分别是被测物的荧光强度、摩尔消光系数和溶液浓度；S 是被测物荧光发射曲线下的面积；S_s 是参照物荧光发射曲线下的面积。参照物应是 Φ_f已知、无自吸收、无浓度猝灭、在被测物所用溶剂可溶、易纯化、稳定和对杂质不敏感的物质。常用的参照物如罗丹明 B 和喹啉硫酸氢盐等。

4. 荧光寿命

荧光寿命就是荧光强度衰减为初始时的 $1/e$ 所需要的时间。荧光自然辐射寿命 τ_f^0 与荧光寿命 τ_f 的关系如公式 $\tau_f^0=\tau_f/\Phi_f$ 所示[见式(2-46)]。一个化合物的荧光寿命通常表示为所有失活过程速率常数之和的倒数。应当注意，一个化合物的荧光寿命，也就是其第一激发单重态(S_1)的寿命。

2.4.4 荧光光谱和斯托克斯频移

1. 发射光谱和吸收光谱

荧光强度是激发波长 λ_{ex} 和发射波长 λ_{em} 两个变量的函数。当激发波长 λ_{ex} 固定时，荧光强度(纵坐标)随其发射波长(横坐标)改变的图形就是荧光发射光谱。有机化合物的发射光谱的形状一般不随激发波长 λ_{ex} 的变更而改变。当发射波长 λ_{em} 固定时，荧光强度(纵坐标)随其激发波长(横坐标)改变的图形就是荧光激发光谱。当选用不同的发射波长时，荧光激发光谱的形状可能会发生改变，这是应当注意的问题。所以通常的荧光光谱图多是荧光发射光谱。荧光光谱是激发态的重要物理特性之一，可通过荧光光谱得知激发态的有关性质。例如，可通过 0-0 带的位置来确定 S_1 态的能量，通过荧光光谱随溶剂极性的红移或蓝移以及荧光光谱是否受溶剂中的重原子的影响等可确定 S_1 态的电子组态是(π,π^*)还是(n,π^*)态。

当激发态的电子组态是 $S_1(\pi,\pi^*)$时，其荧光光谱一般随溶剂极性的增加发生红移，且荧光光谱明显受重原子效应的影响。当电子组态是 $S_1(\pi,\pi^*)$时，没有可导致增强系间窜越的垂直轨道(π 轨道与 π^* 轨道在同一平面内，不处于相互垂直位置)跳跃效应，故重原子的引入将增强系间窜越的量子产率，从而导致荧光量子产率的降低。

当激发态的电子组态是 $S_1(n,\pi^*)$时，其荧光光谱一般随溶剂极性的增加发生蓝移，且荧光光谱不受重原子效应的影响。当电子组态是 $S_1(n,\pi^*)$时，分子内存在导致增强系间窜越的垂直轨道(n 轨道与 π^* 轨道不在同一平面内，而是处于相互垂直的两个平面内)跳跃效应，故重原子的引入将不再影响系间窜越的量子产率，因而也就不会影响荧光量子产率。

2. Levschin 规则

荧光发射是光吸收的逆过程。荧光光谱与吸收光谱有类似镜影的关系(图 2.12)。但当激发态的构型与基态的构型相差很大时，荧光发射光谱将明显不同于该化合物的吸收光谱，这就是 Levschin 规则。对于结构复杂的大分子化合物，其发射光谱与吸收光谱常常很类似；但对于结构简单的分子，由于其激发态的构型与基态构型有较大的差别，发射光谱与吸收光谱的形状也就会有明显的不同。

3. 斯托克斯频移和反斯托克斯频移

一个化合物的发射光谱常常与其吸收光谱很类似，但总是较相应的吸收光谱红移(图 2.12)，这被称为斯托克斯频移(Stokes shift)。产生斯托克斯频移的主要原因有三个：

(1) 跃迁到激发态高振动能级的激发态分子，首先以更快的速率发生振动弛豫（其速率在 $10^{13}\,s^{-1}$ 数量级），散失部分能量，到达零振动能级，一般从激发态的零振动能级发射荧光；

(2) 激发态形成后，其分子的构型将很快进一步调整，以达到激发态的稳定构型，这又损失了部分能量；

(3) 发射荧光的激发态多为 (π,π^*) 态，这种激发态常较基态时有更大的极性，因此将在更大程度上为极性溶剂所稳定，使激发态的能量进一步降低。

这三个原因都导致发射的荧光量子的能量低于被吸收光子的能量。也就是与吸收光谱相比，荧光光谱将发生向长波方向的位移（红移）。不过有时在高温下也可观察到反斯托克斯频移现象，即荧光光谱移向吸收光谱的短波方向（蓝移）。这是由于高温使更多的激发态分子处于高振动能级，荧光主要从激发态的高振动能级发出所致。

2.4.5 高级激发态发射的荧光

Kasha[18] 在 1950 年指出，在凝聚相只能观测到从 S_1 态发出的荧光和从 T_1 态发出的磷光，这被称为 Kasha 规则。这是由于高级激发态与低能激发态间的能隙一般较小，因此高级激发态主要是以无辐射失活形式（向环境释放热量而不是释放辐射）衰变到能量较低的激发态。由于相应的无辐射跃迁的速率很大，这就导致辐射跃迁的量子产率很低。因此，一般观测不到从高级激发态发出的荧光和磷光。但此后已陆续观测到某些化合物从高级激发态发出的荧光（图 2.13）。例如，薁[22~25] 和硫代光气[26] 的 S_2（第二激发单重态的通用表示）态的荧光均已被观测到。相反，它们从 S_1 态发出的荧光却很弱。这是由于它们的 S_2 态与 S_1 态之间的能隙较大，因此其间无辐射跃迁的速率很低。例如，薁从 S_2 态到 S_1 态的内转换速率仅为 $7\times10^8\,s^{-1}$。相反，它们的 S_1 态与 S_0 态之间的能隙却较小，这导致无辐射跃迁成为其 S_1 态失活的主要途径，反而观测不到从 S_1 态发出的荧光[27,28]。在气相中，高级激发态的内转换速率可能很低，因此有时可观测到从高级激发态发射的荧光。例如，在低压下，硫代光气的 S_2 态发射荧光的量子产率接近为 1。硫酮类化合物[29] 在溶液中也能由 S_2 态发出弱的荧光。这也是因为 S_1 和 S_2 之间有较大的能隙。也早已观察到 9,10-二溴蒽的 $T_2\rightarrow T_1$ 的荧光，其荧光量子产率仅约为 10^{-6}，k_f 约为 $10^5\,s^{-1}$。

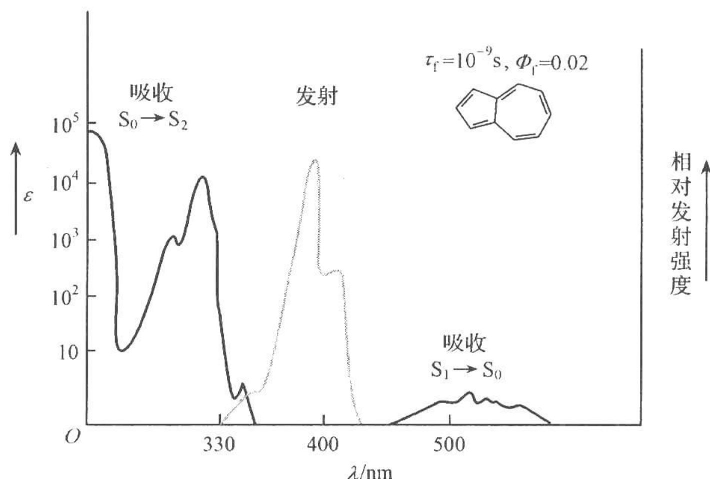


图 2.13 薁的吸收光谱（黑线）和它的 $S_2\rightarrow S_0$ 荧光发射光谱（灰线）

从图 2.13 可清楚地看出，薁的 $S_0 \rightarrow S_1$ 吸收很弱，而 $S_0 \rightarrow S_2$ 的吸收及 $S_2 \rightarrow S_0$ 的荧光发射都很强。观测到的薁的荧光波长为 374nm，薁从 $S_0 \rightarrow S_1$ 的吸收为 585nm，从 $S_0 \rightarrow S_2$ 的吸收为 340nm。根据斯托克斯频移原理，观测到的荧光只能是从其 S_2 态发出的，而不可能是从其 S_1 态发出的。

2.5 磷　　光

2.5.1 磷光的产生及磷光速率常数

磷光是激发态辐射跃迁的另一重要类型，是激发态分子衰变到多重性不同的低能状态时所释放的辐射。也就是说，磷光发射后所达到的终态的多重性与其始态时不同，在磷光发射后，状态的多重性发生了改变。例如，磷光发射前的始态如果是三重态，则磷光发射后将达到单重态，或者相反。根据 Kasha 规则，通常观测到的磷光都是从第一激发三重态（T_1）向基态（S_0）跃迁时所释放的辐射。



$$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu(磷光)$$

同一分子的 T_1 态与 S_1 态的电子组态一般相同，但是 T_1 态的能量总是低于 S_1 态的能量。因此，同一分子的磷光光谱总是在其荧光光谱的长波方向。

磷光一般要比荧光弱得多。这是因为发射磷光的 T_1 态通常不易从 S_0 态直接吸收光子而形成，T_1 态主要是从 S_1 态经系间窜越而形成的；同时，磷光过程又是一个跃迁禁阻的过程，速率常数较小。由于受荧光及内转换过程的竞争，从 S_1 态向 T_1 态系间窜越的量子产率 Φ_{st} 就大大降低了，因此 T_1 态形成的量子产率一般也较低。当不存在分子间失活过程与化学反应时，T_1 态形成的量子产率 $\Phi(T_1)$ 是

$$\Phi(T_1) = \Phi_{st} = k_{st}/(k_{st} + k_{ic} + k_f) \tag{2-61}$$

另外，与荧光过程不同，磷光发射过程是自旋禁阻的过程。自旋禁阻因子通常为 $10^{-8} \sim 10^{-5}$。因此磷光发射速率常数 k_p 远较荧光速率常数 k_f 小。k_p 一般为 $10^{-1} \sim 10^3 s^{-1}$。磷光速率常数 k_p 被定义为自然磷光辐射寿命 τ_p^0 的倒数，即

$$k_p = 1/\tau_p^0 \tag{2-62}$$

式(2-62)实际上是式(2-35)的变形。依据式 $\tau_p^0 = \Phi_{st}(\tau_p/\Phi_p)$（式 2-47）可计算得到自然磷光辐射寿命 τ_p^0，式中 τ_p 是三重态的寿命，即三重态 T_1 失活到其初始时的 1/e 所需要的时间。

$$\tau_p = 1/k_d \tag{2-63}$$

即 T_1 态的寿命是其失活速率常数之和 k_d 的倒数。

磷光强度的衰减也遵从一级反应动力学公式，某一时间的磷光强度 $I_p(t)$ 与初始时的磷光强度 $I_p(0)$ 的关系是

$$I_p(t) = I_p(0)e^{-kt} \tag{2-64}$$

因为三重态失活速率常数

$$k = 1/\tau_p \tag{2-65}$$

将式(2-65)带入式(2-64)并对其积分，可得

$$\ln I_p(t) = \ln I_p(0) - t/\tau_p \tag{2-66}$$

用 $\ln I_p(t)$ 对 t 作图，$1/\tau_p$ 为所得直线的斜率。因为 $\tau_p = 1/k_d$（式 2-63），由此可得到三重态的失活速率常数之和 k_d 与磷光寿命 τ_p。

2.5.2 磷光量子产率

磷光量子产率 Φ_p 是被吸收的光子在磷光过程中利用效率的量度，也就是激发态发射的磷光量子数与被吸收的光子数之比。当只有分子内的物理失活时，磷光量子产率 Φ_p 如式(2-42)$\Phi_p=\Phi_{st}[k_p/(k_p+k_{ts})]$所示。磷光量子产率 Φ_p 也可表示为

$$\begin{aligned}\Phi_p &= \text{磷光发射强度} / \text{被吸收的光的强度} \\ &= k_p[T_1]/I_a\end{aligned} \tag{2-67}$$

由于磷光过程是一自旋禁阻的过程，所以磷光量子产率 Φ_p 通常较低。为提高磷光量子产率，通常采用重原子效应、降低体系温度和向体系引入顺磁性分子等方法。

1. 重原子效应[30~32]

因为重原子可增强旋轨耦合作用，从而提高电子自旋翻转的跃迁的速率常数，因此可以提高磷光速率常数与磷光量子产率。重原子效应可通过向目标分子内或溶剂分子中引入重原子来实现。分子外和分子内重原子效应对磷光量子产率 Φ_p 的影响，也可从表 2.4 和表 2.5 所列荧光量子产率随卤相对原子质量增加而逐步降低中清楚地看出。在表 2.12 中，随着取代萘中卤原子的原子序数(或相对原子质量)的增加，磷光速率常数 k_p 逐步增加，这也表明磷光量子产率 Φ_p 因重原子效应而增大。

2. 降低体系温度

许多化合物的磷光量子产率都很低，在室温下很难观测。为观测磷光常需在低温(通常在 77K)情况下进行。因为降低温度后，与磷光过程竞争的无辐射跃迁速率可大大降低，从而能够提高磷光过程的量子产率。例如，在 25℃时 1-氯代萘的 Φ_p 小于 10^{-4}，而在 77K 时，其 Φ_p 可达 0.3。

3. 向体系引入顺磁性分子[33~37]

O_2、NO 是顺磁性分子，顺磁性分子有类似于重原子效应那样的增强旋轨耦合的作用，从而可以提高电子自旋翻转跃迁的速率和量子产率。

4. 氘代的影响

分子内的氢原子被重氢原子取代后将减弱分子内的振动，因而将降低无辐射跃迁的速率常数和量子产率，从而导致磷光量子产率的提高。这可从表 2.7 中所列的数据看出。

表 2.7 氘代对 k_{ts} 和 Φ_p 的影响

化合物	E_T/(kJ/mol)	k_p/s^{-1}	k_{ts}/s^{-1}	Φ_p
苯-H_6	355.6	～0.03	0.03	0.20
苯-D_6	355.6	～0.03	0.001	～0.80
萘-H_8	251.0	～0.03	0.4	0.05
萘-D_8	251.0	～0.03	<0.01	～0.80
丙酮-H_6	326.4	～50	0.8×10^3	0.043
丙酮-D_6	326.4	～50	0.6×10^3	0.10

注：化合物内的 H 为普通氢原子，D 为重氢原子。

2.5.3 磷光光谱

磷光光谱是磷光发射强度作为其波长函数的图形表示。一个分子的磷光光谱总是在其荧光光谱的右侧——长波方面。这是因为第一激发三重态(T_1)的能量总是低于该化合物的第一激发单重态(S_1)的能量。因此,其发射的磷光辐射的能量也必然较低,即波长较长。磷光光谱是激发三重态的重要物理性质,并可用之确定 T_1 态的电子组态及 T_1 态的能量。若 T_1 态是(π,π^*)态,则对重原子效应表现敏感;相反,电子组态为(n、π^*)的 T_1 态,其磷光光谱对重原子效应不敏感。从磷光光谱的发射峰的位置(波长或波数)可以确定一个化合物 T_1 态的能量。

2.5.4 室温下液态溶液中的磷光

我们通常是在溶液中观测和研究一个化合物的磷光性质,磷光一般较弱,当 $\Phi_p<10^{-4}$时,就很难观测了。如果忽略从 S_1 态向 T_1 态系间窜越的量子产率 Φ_{st},在实际观测情况下:

$$\Phi_p = k_p / (k_p + k_d + k_q[Q]) \tag{2-68}$$

式中,k_d为磷光之外的其他分子内失活速率常数之和;[Q]为能猝灭 T_1 态的猝灭剂 Q 的浓度;k_q为其猝灭 T_1 态的速率常数;$k_q[Q]$为分子间的失活速率。电子组态是 $T_1(n,\pi^*)$时,k_p 一般为 $10^2 s^{-1}$。若要 Φ_p达到 10^{-4},$k_d+k_q[Q]$需不大于 $10^6 s^{-1}$。在有机溶液中,k_q最大可达 $10^{10} L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$。因此,为满足 $k_q[Q]$不大于 $10^6 s^{-1}$,则要求$[Q]<10^{-4} mol\cdot L^{-1}$。

电子组态是 $T_1(\pi,\pi^*)$时,磷光速率常数 k_p一般为 $10^{-1}s^{-1}$。这时为使 Φ_p达到 10^{-4},则要求能导致 T_1 态猝灭的杂质的总浓度$[Q]<10^{-7} mol\cdot L^{-1}$。实际上这是很难做到的。这时可利用分子内或分子外重原子效应,使 k_p增大到 $10^1\sim10^2 s^{-1}$,这样则可望观测到电子组态为 $T_1(\pi,\pi^*)$的芳烃类化合物的磷光。

2.6 延迟荧光[38,39]

单重态的寿命 τ_S 一般为 10^{-8}s,最长可达 10^{-6}s。但有时却可能观察到单重态的辐射寿命长达 10^{-3}s。这种长寿命的延时发射的荧光,被称为延迟荧光(delayed fluorescence)或缓发荧光。它一般有着不同于寻常的瞬时荧光的光谱特征,但也有些延时发射的荧光光谱与瞬时荧光光谱完全相同。延迟荧光与普通荧光的区别主要在于辐射寿命不同。例如,二苯酮的瞬时荧光寿命为 $10^{-11}\sim10^{-10}$s,其延迟荧光的寿命为 10^{-6}s。通过观察降低溶液温度对荧光光谱的影响可将二者区分开来。这种长寿命的延迟荧光来源于经第一激发三重态(T_1)重新生成的 S_1 态的辐射跃迁。即延迟荧光产生的过程为



$$S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_f$$

$h\nu_f$ 为延迟荧光。由于经历了上述过程,延迟荧光辐射寿命与三重态寿命 τ_T 匹配,而远大于寻常的荧光寿命 τ_f。第一激发三重态的寿命 τ_T 一般在 10^{-3}s,远较第一激发单重态寿命 τ_S(一般为 10^{-8}s,极少超过 10^{-6}s)长得多。

2.6.1 E型延迟荧光

当第一激发单重态 S_1 与第一激发三重态 T_1 能差较小时，T_1 态有时可从环境获取一定的热能后又达到能量更高的 S_1 态。当化合物的激发属 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁时，T_1 态与 S_1 态的能差较小，通常小于 42kJ/mol，常容易发生这种情况，即



$$T_1 \xrightarrow{\Delta} S_1$$

经 T_1 态新形成的 S_1 态仍会以原有的荧光量子产率 Φ_f 发射荧光，这就是延迟荧光。这种现象首先从四溴荧光素(eosin)观察到，故得名 E 型延迟荧光。1970 年，Saltiel 等利用二苯酮的溶液，也观测到了 E 型延迟荧光。

E 型延迟荧光的速率常数 k_{ED} 依赖于温度 T，可表示为

$$k_{ED} = Ae^{-\Delta E/RT} \tag{2-69}$$

式中，ΔE 为 S_1 态与 T_1 态的能差；R 为摩尔气体常量。k_{ED} 实际上为从 T_1 态再跃迁到 S_1 态的速率常数。

延迟荧光的量子产率 Φ_{ED} 可表示为

$$\Phi_{ED} = \Phi_T \Phi_f k_{ED}/(k_p + k_{ts} + k_{ED}) \tag{2-70}$$

式中，k_p 为 T_1 态的磷光发射的速率常数；k_{ts} 为从 T_1 态向 S_0 态(基态)系间窜越的速率常数；Φ_T 为三重态形成的量子产率；Φ_{ts} 为从 S_1 态向 T_1 态系间窜越的量子产率。已知磷光量子产率 $\Phi_p = \Phi_T k_p/(k_p + k_{ts} + k_{ED})$[式(2-42)]，结合式(2-70)和式(2-42)可得

$$\Phi_{ED}/\Phi_p = \Phi_f k_{ED}/k_p \tag{2-71}$$

结合式(2-71)和式(2-69)可得

$$\Phi_{ED}/\Phi_f = \tau_p^0 \Phi_p A e^{-\Delta E/RT} \tag{2-72}$$

式(2-71)表明，延迟荧光的量子产率 Φ_{ED} 与瞬时荧光量子产率 Φ_f 成正比。

因为

$$\Phi_p = \Phi_{st} \tau_p / \tau_p^0 \tag{2-73}$$

所以

$$\Phi_{ED}/(\tau_p \Phi_f) = \Phi_{st} A e^{-\Delta E/RT} \tag{2-74}$$

将式(2-74)两端取对数，得

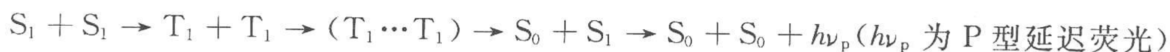
$$\ln[\Phi_{ED}/(\tau_p \Phi_f)] = \ln(\Phi_{st} A) - \Delta E/(RT) \tag{2-75}$$

从式(2-75)可知，用 $\ln[\Phi_{ED}/(\tau_p \Phi_f)]$ 对 $1/T$ 作图，所得直线的斜率为 $\Delta E/R$。据此可求出 S_1 态与 T_1 态的能差 ΔE。在获知 S_1 态能量的基础上(这可从吸收或荧光光谱确定)，可计算出该分子的 T_1 态的能量。当 T_1 态的光谱在红外区时，光电倍增器不敏感，这时可用 E 型延迟荧光来间接确定 T_1 态的能量。

2.6.2 P型延迟荧光

1950 年，前苏联学者 Dikun 等首先利用芘(pyrene)和菲(phenanthrence)的溶液观察到这种延迟荧光，故得名 P 型延迟荧光。由于这类化合物的激发态的电子组态是(π, π^*)态，单重态(S_1)与三重态(T_1)能差较大，T_1 不可能靠从环境取得热能而到达 S_1 态。这时有可能在两个三重态(T_1)分子靠近时，通过两个三重态分子的湮灭过程重新生成 S_1 态。

这一过程可表示为



$$S_1 + S_1 \rightarrow T_1 + T_1 \rightarrow (T_1 \cdots T_1) \rightarrow S_0 + S_1 \rightarrow S_0 + S_0 + h\nu_p (h\nu_p \text{ 为 P 型延迟荧光})$$

在这一过程中虽然是两个三重态分子转变成两个单重态分子,似乎都是禁阻的过程,但这一转变过程在整个体系中实际上是符合 Wigner 自旋守恒规则的。这点我们可从下式看出:



$$T_1(\downarrow\downarrow) + T_1(\uparrow\uparrow) \rightarrow S_0(\downarrow\uparrow) + S_1(\downarrow\uparrow)$$

$T_1(\downarrow\downarrow)$和 $T_1(\uparrow\uparrow)$都是三重态的正确表示方式,二者并无原则区别。

P 型延迟荧光强度 I_{PD}正比于激发光强度的平方。这表明它的发射经历了一个双光子过程。I_{PD}随溶液的黏度增加而降低,也是因为 P 型延迟荧光经历了一个双光子过程所致。

原则上也可依据式(2-75),用 P 型延迟荧光来确定 T_1 态的能量。

由于两个化合物的延迟荧光有如式(2-76)和式(2-77)的关系:

$$(I_{DF})_1/(I_{DF})_2 = (\Phi_{et}\Phi_{isc})_1/(\Phi_{et}\Phi_{isc})_2 \tag{2-76}$$

$$(I_{DF})_1/(I_{DF})_2 = [(\Phi_{isc})_1\tau_1]^2/[(\Phi_{isc})_2\tau_2]^2 \tag{2-77}$$

式中,$(I_{DF})_1$ 与$(I_{DF})_2$ 分别为两个化合物的延迟荧光的发射强度;Φ_{et}、Φ_{isc}和 τ 分别为两个化合物的能量转移速率常数、系间窜跃速率常数和三重态的寿命。这样当其中一个化合物的系间窜跃速率常数已知时,可依据式(2-76)和式(2-77)求出另一化合物的系间窜跃速率常数 Φ_{isc}。

2.7　激基缔合物和激基复合物

2.7.1　电荷转移络合物与电荷转移跃迁[40]

一个化合物吸收光子发生跃迁时,在吸收光谱上即表现出相应的吸收峰。两种化合物构成的体系,其吸收光谱应是两种化合物吸收光谱的叠加。但有些情况下,我们观察到的混合体系的吸收光谱却表现出原来单独化合物完全没有的长波和无结构的强吸收峰。例如,将四氰基乙烯与 *N*,*N*-二甲基苯胺同溶于二氯甲烷,该溶液的吸收光谱即在 675nm 处出现一个单独的四氰基乙烯-二氯甲烷溶液及单独的 *N*,*N*-二甲基苯胺-二氯甲烷溶液都没有的强的、无结构的吸收峰。正是由于这个原因,原本都没有颜色的四氰基乙烯-二氯甲烷溶液及 *N*,*N*-二甲基苯胺-二氯甲烷溶液,在构成一个四氰基乙烯、*N*,*N*-二甲基苯胺、二氯甲烷混合溶液后,即显示出深蓝色。类似的,将碘溶于苯,该溶液的吸收光谱也出现一个单独的碘或苯所没有的长波和无结构的强吸收峰。这两种情况下出现的新吸收峰分别是四氰基乙烯与 *N*,*N*-二甲基苯胺和碘与苯所形成的电荷转移络合物所表现出的吸收峰。

一般来说,当电子给体化合物与电子受体化合物在溶液中相遇时,常能观察到电荷转移络合物的形成,即观测到一个新的强的、波长更长的、无结构的吸收峰。常见的电子给体化合物如芳烃、二烯和胺类等;苦味酸、醌和多硝基化合物则是常见的电子受体化合物。

当一个化合物分子内存在电子给体和电子受体两部分时,也会发生分子内的电荷转移(ICT),生成分子内的电荷转移络合物[41~43]。例如,化合物 $Me_2N(CH{=}CH)_2CHN^+$

Me_2 除在 218nm 处存在摩尔消光系数 ε 为 23 000L・mol^{-1}・cm^{-1} 的吸收峰外，还在 416nm 处存在摩尔消光系数 ε 为 119 500L・mol^{-1}・cm^{-1} 的电荷转移络合物的吸收峰。化合物 p-$(C_{18}H_{37})_2$N—Ph—(p)—N=N—Ph 除在 240nm 处存在苯环的吸收峰外，也在 350nm 处出现更强的电荷转移络合物的吸收峰，同样表明了分子内电荷转移络合物的生成。化合物对硝基苯胺也有同样现象存在，电荷转移络合物的最大吸收在 381nm，其摩尔消光系数 ε 为 13 500L・mol^{-1}・cm^{-1}。

电荷转移络合物是电子给体化合物与电子受体化合物因电荷转移而形成的基态电荷转移络合物。它较一般的碰撞络合物有高得多的稳定性，它吸收光而被激发的过程被称为电荷转移跃迁。此种跃迁在吸收光谱上将显现出一个强的、长波和无结构的吸收峰。由于电荷转移络合物的更大的极性，这种吸收峰的极大值可在更大程度上受溶剂极性的影响，溶剂极性增加，将使其吸收峰出现更大的红移。

应当注意，电荷转移络合物的吸光跃迁，未必能生成激发态的电荷转移络合物。

2.7.2 激基缔合物及激基复合物[44~49]的形成与特征

一个激发态分子以确定的化学计量与同种或不同种基态分子因电荷转移相互作用而形成的激发态碰撞络合物分别被称为激基缔合物(excimer)和激基复合物(exciplex)。激基复合物也被称为激基络合物。二元激基缔合物与激基复合物可分别表示为$[AA]^*$与$[AB]^*$。当然一个激发态分子 A^* 也可能与两个基态分子 A 生成三元的激基缔合物$[AAA]^*$，或与两个基态分子 B 生成三元激基复合物$[BAB]^*$。应当注意，这种三元激发态络合物只能是由一个激发态分子与两个基态分子形成。

Förster[50] 在观测芘的荧光随其浓度增加而发生的变化时，随着芘的浓度的增加，芘的固有荧光被猝灭，同时出现一个强的、长波和无结构的新发射峰。如图 2.14 所示。图中新的、强而宽的、长波、无结构发射峰的出现，表明了激基缔合物或激基复合物的形成[图 2.14(a)中实线峰是激基缔合物的发射峰，图 2.14(b)中实线峰是激基复合物的发射峰]。芘的激基缔合物的稳定化能 ΔH 为 42kJ・mol^{-1}，生成熵 $T\Delta S$ 为 25kJ・mol^{-1}。激基缔合物的极性较弱，其发射光谱对溶剂极性的依赖性也较小；激基复合物的极性较强，其发射光谱对溶剂极性的依赖性也较大。

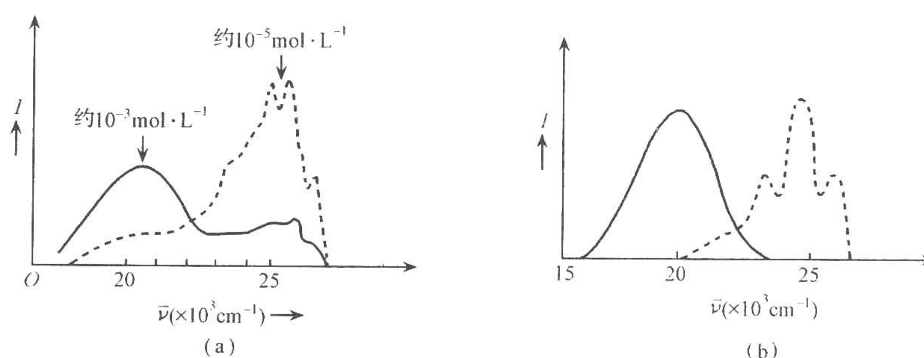


图 2.14 (a) 芘的发射光谱(虚线)和芘的激基缔合物的发射光谱(实线)；(b) 蒽的发射光谱(虚线)和蒽与二乙基氨基苯所形成的激基复合物的发射光谱(实线)

这种络合物的短寿命和不确定的振动特性导致其发射光谱没有振动结构。由于这种

络合物较单个激发态分子更稳定(能量更低),故这种络合物的发射峰总是在波长更长的位置,也就是波数 ν 更小的一侧。

要形成激基缔合物或激基复合物,通常需要如下条件:

(1) 分子具有平面性,相互间距离约达到 0.35nm;

(2) 在溶液中分子有足够的浓度;

(3) 分子间的相互作用是吸引的。

由于形成这种激发态电荷转移络合物需要激发态分子与基态分子达到“碰撞”距离,而激发态寿命又很短,因此需要溶液有足够的浓度。

同一分子也可以生成分子内的激基缔合物或激基复合物。例如,当 1,1′-丙撑联萘的萘环被激发后,也表现出单个萘分子所没有的长波和无结构的发射峰。如图 2.15 所示。当 $A(CH_2)_nX$ 可形成分子内激基缔合物(A=X)或激基复合物(A≠X)时,其生成效率是 n 的函数。当 $n=3$ 时,对这种激发态电荷转移络合物的形成最有利。n 偏离 3 越远,这种激发态络合物的形成越困难。图 2.15 中位于 330nm 处的有结构的发射峰是单个萘分子的荧光,位于 430nm 处的馒头状峰是激基缔合物的荧光发射峰,位于 530nm 处的无结构峰是激基缔合物的磷光发射峰。

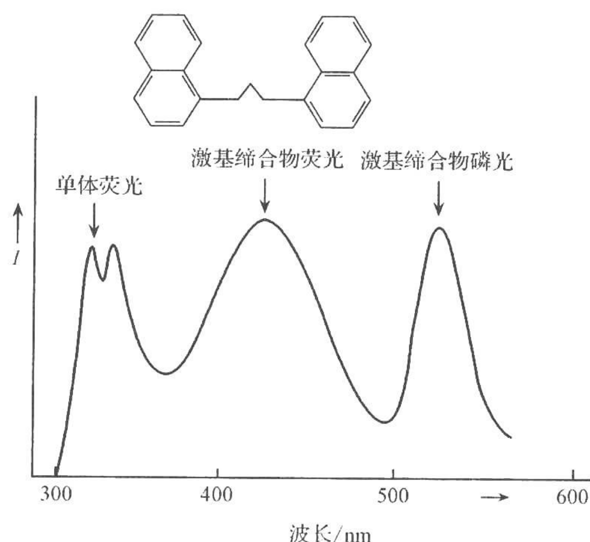


图 2.15 1,1′-丙撑联萘的分子内激基缔合物的发射光谱

激基缔合物和激基复合物的生成对光化学和光物理过程常会有重要的影响,例如,可以影响光化学反应的机制与生成产物的构型,也可以影响能量传递过程、猝灭过程和三重态的湮灭过程等。由于激基缔合物和激基复合物的更大的稳定性以及它在光化学和光物理过程的重要影响,因此它在光物理的研究中占有十分重要的地位,几十年来一直是光化学研究中的重要领域之一。

2.8 荧光技术的应用

随着荧光研究的深入,在荧光光谱的基础上人们已发展了多种荧光分析和检测技术[1,2],如今荧光光谱学已成为分析化学中的一个重要领域,并发展了时间分辨测定、荧

光免疫分析测定、荧光偏振测定、三维荧光光谱技术、导数荧光测定和同步荧光测定等多种荧光分析和测试技术，并正在继续向高效、痕量、微观和自动化方向发展。这些技术不仅在化学研究上也在生物学、医学和材料科学等领域日益显示了重要作用。现择其几项做一些简要的介绍。

1．矩阵解析荧光光谱

矩阵解析荧光光谱(matrix isolation fluorescence spectroscopy)是首先将被测样品气化，然后用过量的(通常为 $10^4 \sim 10^8$ 倍)惰性气体(如氮气)稀释。在低温下(常为 11～15K)将稀释后的样品沉积于光学窗口上(如蓝宝石)，作为固体样品进行测量。本法的优点是高灵敏度和高分辨率，有时还能用于分析混合物的荧光。

2．激光微探针发射光谱

激光微探针发射光谱(laser microprobe emission spectroscopy)是用微探针聚焦高强度激光于一个小的样品上，用于研究特别微小区域(50～100μm)的发射光谱。这种方法可用于研究培养物(culture)、人的皮肤和癌细胞组织等的荧光发射，也可用于检测样品的 50～100μm 的微小区域的某些极微量的金属离子，如 Mg^{2+}、Ca^{2+} 和 Ag^+ 等，其灵敏度可达 $10^{-15} \sim 10^{-19}$g。

3．荧光探针技术

早在几十年前就已发现，某些分子的激发态的性质对于局部环境的变化是十分敏感的。例如，分子体系的荧光可随环境的温度[51,52]、pH[53～55]、F^- 离子的存在[56]和分子氧的浓度[57～59]等而发生变化。荧光探针技术(fluorescent probing technique)就是利用探针(荧光化合物)的荧光发射光谱随其环境的变化来研究探针化合物所处的环境的特性的一种实验技术。本法可用于研究高聚物分子的溶解、结晶和分布[7,8,60～63]；生物膜的结构和动态学状况；生物体系的某些功能；表面活性剂、染料和颜料的聚集[5,6,10,11,64～70]、环境的 pH[53～55]、氢键[71]、相转移[72]、极性、单重态分子氧的存在[73]以及介质黏度[74]等。本法使用的探针可以是体系中固有的荧光化合物(这被称为内荧光探针)，也可以是另行加入的荧光物质(这被称为外荧光探针)，但外加的探针不应影响其所处环境的结构。荧光探针的选择依赖于荧光物质的结构、光稳定性和发光效率，荧光物在给定的物质或生物体系中所处的位置以及探针化合物与环境物质及生物体系的相互作用等。

4．单光子计数装置

单光子计数(single photon counting)技术是在 20 世纪 60 年代中期发展起来的测量荧光寿命与时间分辨的荧光光谱的实验方法。其优点是能消除噪声和杂散光的影响，具有高的灵敏度。脉冲光激发样品后，激发态分子就以最大概率和最高速率发射光子，然后观测样品发射的荧光光子随时间的变化过程。当荧光减弱到检测单个光子时，脉冲计数速率与单位时间的入射光子数成正比。激发态分子数是样品衰减时间的函数。由此测到荧光单光子发射概率随时间的分布曲线，即荧光衰减曲线。若样品中只存在一种激发态，则激发态分子的时间衰减光谱是单指数函数。激发态分子数随时间的变化可表达为

$$N(t) = N(t_0)e^{-t/\lambda} \tag{2-78}$$

式中，$N(t)$为时间为 t 时的激发态分子数；$N(t_0)$为初始时的激发态的分子数；λ 为衰减常数。

由于单光子计数技术是以统计为基础的方法，所以只有将足够多的采样集合，才能反映统计规律。由于激光技术与计算机技术的发展和应用，单光子计数技术的操作已完全程序化，时间分辨率也已达皮秒(10^{-12}s)级。

2.9 非辐射跃迁理论

非辐射跃迁也称无辐射跃迁，它是激发态分子通过无辐射衰变到达低能状态的过程。它包括内转换和系间窜越两种过程。内转换(internal conversion，IC)是激发态分子无辐射衰变到多重性相同的低能状态的过程。在光化学和光物理研究中，最重要的是从 S_1 态跃迁到 S_0 态的内转换。系间窜越(intersystem crossing，ISC)是激发态分子无辐射衰变到多重性不同的低能状态的过程。在光化学和光物理研究中，最重要的是从 S_1 态跃迁到 T_1 态的系间窜越和从 T_1 态跃迁到 S_0 态的系间窜越。

分子吸收光能到达激发态后，通常达到激发态的高振动能级。由于从高振动能级到达低振动能级的振动弛豫(vibrational relaxation)是很快的，其速率一般为 $10^{12} \sim 10^{15}\,s^{-1}$。这样激发态分子容易首先向环境散失一部分热能，达到激发态的零振动能级，进而通过无辐射跃迁，衰变到能量更低的状态。这种无辐射跃迁通常包括两个步骤：首先是发生在等能点上的跃迁——从激发态的零振动能级跃迁到的低能状态(激发态或基态)的高振动能级；进而再经过振动弛豫，以向环境散失热量的形式失去过量的振动能，达到该状态的零振动能级，如图 2.16 所示。图中 IC 表示内转换，ST 表示从单重态到三重态的系间窜越，TS 表示从三重态到单重态的系间窜越。

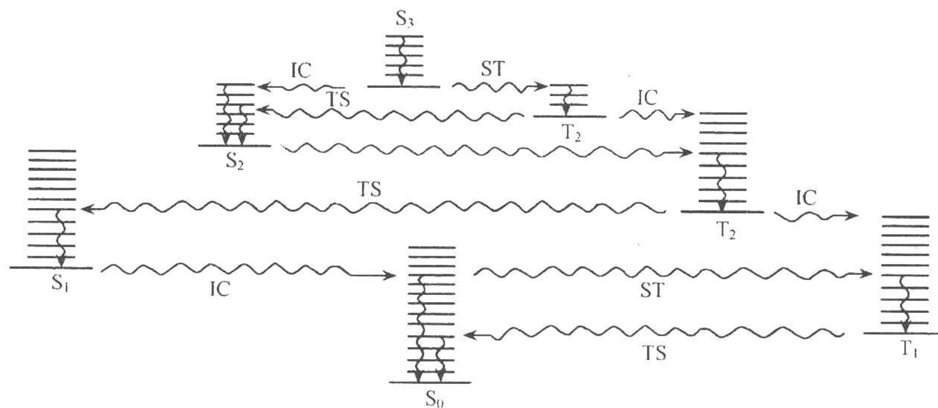


图 2.16 无辐射跃迁过程的图示

影响无辐射跃迁发生的因素主要是：

1) Franck-Condon 积分

像辐射跃迁一样，无辐射跃迁也是垂直跃迁。因此 S_1 态与 T_1 态或 S_0 态的核构型越相近，即 Franck-Condon 重叠积分越大，两个状态之间的跃迁越容易发生。在吸收和发射光谱中，振动带的相对强度由 Franck-Condon 因子$\langle \chi_i \mid \chi_j \rangle^2$ 决定。由于 Franck-Con-

don 积分$\langle \chi_i \mid \chi_j \rangle$与 Franck-Condon 因子$\langle \chi_i \mid \chi_j \rangle^2$的数值是平行的，所以一般用 Franck-Condon 积分$\langle \chi_i \mid \chi_j \rangle$来表示跃迁发生的概率。Franck-Condon 积分$\langle \chi_i \mid \chi_j \rangle$越大，则相应的跃迁就越容易发生。重叠积分$\langle \chi_i \mid \chi_j \rangle$的数值是与始态波函数 χ_i 及终态波函数 χ_j 态具有同样的形状及动量的概率相关的。重叠积分$\langle \chi_i \mid \chi_j \rangle$数值小，意味着两个波函数 χ_i 与 χ_j 之间的相互作用弱，其间发生跃迁的概率也就低。

2）能态密度

在始态或终态能级上，每单位能量间隔（以 cm^{-1} 为单位）中的振动能级数称之为能态密度。能态密度越大，表示振动能级密集，级差小。这样始态的零振动能级与终态的某一振动能级处于简并态的机会就多。因此能态密度越大，越有利于无辐射跃迁的发生。

3）能隙

能隙是不同的两个电子态之间的能差。能隙越小，两个不同电子态越容易发生共振，从而越容易实现无辐射跃迁。实际上能隙越大，始态与终态的构型就会相差很大，始态与终态波函数的重叠必然越小，也必然影响 Franck-Condon 积分。一般来说，能隙加大，Franck-Condon 重叠积分将减小；能隙减小，Franck-Condon 重叠积分将变大。例如，内转换速率常数与能隙 ΔE 成负指数关系：

$$k_{ic} = 10^{13} e^{-\alpha \Delta E} \tag{2-79}$$

系间窜越速率常数也与能隙有类似关系，如图 2.17 所示。

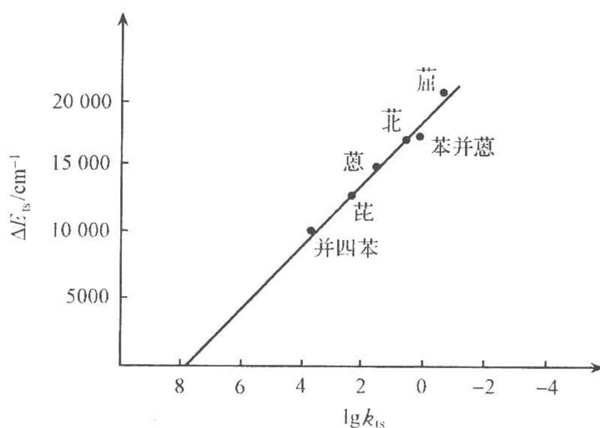


图 2.17　系间窜越速率常数 k_{ts} 与能隙 ΔE_{ts} 的关系

4）选律

无辐射跃迁的选律与辐射跃迁相反。这是因为无辐射跃迁没有光子的吸收和发射，因此不像辐射跃迁那样要求跃迁前后相应电子轨道的节面数发生变化。所以无辐射跃迁的选律与光吸收及辐射跃迁是相反的，无辐射跃迁的选律是 u→u 和 g→g 是允许的，而 u→g和 g→u 是禁阻的。u 代表非对映轨道，g 代表对映的轨道。常见轨道及其对映性如图 2.3 所示。

也就是说，始态与终态的分子轨道的对映性不变的无辐射跃迁是允许的，始态与终态的分子轨道的对映性发生改变的无辐射跃迁是禁阻的。

2.10 内 转 换

内转换包括从 $S_n \rightarrow S_{n-1}$ 和 $T_n \rightarrow T_{n-1}$ 两类。在两类内转换中，从高能激发态向低能激发态的内转换，因相应能级间的能隙很小，内转换的速率很高，内转换速率常数 k_{ic} 一般可达 $10^{11} \sim 10^{13} s^{-1}$。从 S_1 态到 S_0 跃迁的内转换速率常数则低得多，一般小于 $10^8 s^{-1}$ 数量级。由于绝大多数有机化合物的基态都是单重态，所以，从 T_1 态发生的内转换极少见到。在光化学和光物理的研究中，最重要的是从 $S_1 \rightarrow S_0$ 的内转换。描述内转换性质的最重要的物理量是内转换速率常数 k_{ic} 和内转换量子产率 Φ_{ic}。

2.10.1 速率常数

1. 分子刚性的影响

内转换速率常数是分子激发态的固有性质，因此必然受分子结构的影响。由于分子内的振动可以是无辐射跃迁的促进剂和受体，因此刚性的提高将减低其内转换速率常数 k_{ic}；相反，增加分子内的振动，将导致内转换速率常数 k_{ic} 的增加。例如，对于刚性芳烃分子，$\Phi_f + \Phi_{st} \approx 1$，内转换的量子产率接近为零，这就是所谓 Ermolev 规则。也就是刚性芳烃的内转换速率常数 k_{ic} 与荧光速率常数及系间窜越速率常数相比，可以忽略。再以叔丁基苯与甲苯相比，前者具有三个甲基，较多的脂链 C—H 键增加了分子内的热振动。因此叔丁基苯的内转换速率常数 k_{ic}($10^8 s^{-1}$)较甲苯 k_{ic}($10^7 s^{-1}$)大一个数量级[74]。与此相对应，低温(77K)下，甲苯的磷光量子产率则远大于叔丁基苯的磷光量子产率 Φ_p。

表 2.8 列出了一些化合物的内转换量子产率 Φ_{ic} 与分子结构的关系。原则上说，具有高 Φ_{ic} 值的化合物，其内转换的速率常数也高。

表 2.8 Φ_{ic} 与分子结构的关系

化合物	苯	萘	蒽	丙酮	丁二酮	1,3-戊二烯	二苯甲酮	茁[1,2]茁	二苯基环丁烯
Φ_{ic}	0.70	<0.05	<0.05	0.05	0.05	1.0	0.05	约 0	约 0

2. 能隙的影响

理论上内转换速率常数 k_{ic} 的极值可达 $10^{13} s^{-1}$。但由于各种禁阻因素的影响，实际上 $k_{ic} \ll 10^{13} s^{-1}$。发生内转换时，两个相关状态的能隙就是影响 k_{ic} 速率常数的重要因素。k_{ic} 随两个状态间能隙的增加而成指数下降。若能隙 $\Delta E > 210 kJ \cdot mol^{-1}$($50 kcal \cdot mol^{-1}$)，这时 k_{ic} 一般不能与荧光速率常数 k_f 及系间窜越速率常数 k_{st} 竞争，这时 k_{ic} 很小，Ermolev 规则成立；当能隙 $\Delta E < 210 kJ \cdot mol^{-1}$($50 kcal \cdot mol^{-1}$)时，则内转换是一个不可忽略的失活途径，这时 Ermolev 规则不能成立。例如，薁的 S_2 与 S_1 二个状态间的能隙 ΔE 约 $168 kJ \cdot mol^{-1}$($40 kcal \cdot mol^{-1}$)，故从 $S_2 \rightarrow S_1$ 的内转换速率常数 k_{ic} 只有约 $7 \times 10^8 s^{-1}$，而薁的 S_1 与 S_0 两个状态间的能隙 ΔE 较小，故从 $S_1 \rightarrow S_0$ 的内转换速率常数 k_{ic} 高达约 $10^{12} s^{-1}$。

3. 重氢同位素的影响

原则上说，当有机物中的氢原子，被重氢原子取代后，将使该分子的内转换速率常数降低，这也将使该化合物的 Φ_{ic} 降低。这是因为氘代将导致分子内振动的减弱，从而不利于无辐射跃迁的发生。例如，CH_2O 氘代后，其荧光量子产率 Φ_f 可由 0.035 增至 1.0，其荧光寿命 τ_s 由 0.082μs 增至 4.5μs(低压气相数据)[75]。我们知道，氘代对辐射跃迁速率常数无影响，Φ_f 及 τ_s 的增加是由于无辐射跃迁速率常数 k_{ic} 和 k_{st} 的降低造成的。氘代也可使甲醛的三重态寿命 τ_T 增加，$H_2C=O$ 的寿命 $\tau_T<0.4\times10^{-6}$ s，而 $D_2C=O$ 的寿命 τ_T 则约为 17×10^{-6} s。这也是氘代降低了甲醛的内转换速率常数导致的。但是氘代对芳烃的 τ_s 和 Φ_f 的影响甚小[76~78]。例如，芘在氘代前后，其 Φ_f 均为 0.90，τ_s 均为 450ns。这表明氘代后无辐射跃迁速率常数 k_{ic} 和 k_{st} 没有变化。这是因为芘本身的分子内振动已经很弱，所以分子内的氢完全被氘代也不再对其内转换速率常数有明显的影响。

4. 温度的影响

温度升高后将增加分子内的振动，因此提高温度将使内转换速率常数 k_{ic} 增加，温度降低将使 k_{ic} 减小。但温度改变不大时，温度对 k_{ic} 的影响不明显。

5. 激发态电子组态的影响

当激发态的电子组态为(π,π^*)时，其内转换速率常数相对较大，而激发态的电子组态为(n,π^*)时，其 k_{ic} 相对较小。例如，S_1 态属(π,π^*)电子组态的苯和1,3-戊二烯的内转换量子产率 Φ_{ic} 分别为 0.7 和 1，足见其 k_{ic} 很大；而 S_1 态属(n,π^*)电子组态的丙酮和丁二酮的 Φ_{ic} 都只有 0.05，可见其 k_{ic} 要小得多，当然这也与羰基化合物的系间窜跃速率常数较大有关。

2.10.2 量子产率

内转换量子产率 Φ_{ic} 是被吸收的光子在内转换跃迁过程中利用效率的量度，可表示为

$$\Phi_{ic}=k_{ic}/\sum k_d \tag{2-80}$$

式中，$\sum k_d$ 为所有失活过程速率常数的总和。当只有分子内的物理失活时，内转换量子产率如式(2-39)所示。由式(2-80)及式(2-39)可知，内转换量子产率 Φ_{ic} 与内转换速率常数 k_{ic} 直接相关。一般来说，有利于 k_{ic} 增大的因素，也将导致 Φ_{ic} 的增大；相反，导致 k_{ic} 减小的因素，也将导致 Φ_{ic} 减小。例如，苯的 Φ_{ic} 为 0.7，同样条件下萘的 $\Phi_{ic}<0.05$。这显然是由于稠合环的增加，使分子刚性增加，减弱了分子内的振动所致。1,3-戊二烯与丁二酮相比，前者的 Φ_{ic} 接近 1.0，同样条件下后者的 Φ_{ic} 仅为 0.05，除了其他因素外，重要原因是1,3-戊二烯的 S_1 态的电子组态是(π,π^*)态，而丁二酮的 S_1 态的电子组态是(n,π^*)态。

2.11 系间窜越

从高级激发态发生的系间窜越，由于两个相关状态间的能隙较小，它们的速率常数

k_{st}往往较大。现在我们所研究的重要的光物理和光化学过程都是从第一激发单重态(S_1)和第一激发三重态(T_1)发生的,从 S_1 态和 T_1 态发生的系间窜越分别是:

(1) $S_1 \rightarrow T_n$,这是从 S_1 态发生到达低能三重态的无辐射跃迁。此处 T_n 一般为 T_1,但有时可能是第二激发三重态 T_2(图 2.19),这类系间窜跃跃迁的速率常数我们表示为 k_{st}。

(2) $T_1 \rightarrow S_0$,这是从 T_1 态发生到达低能基态的无辐射跃迁。从 T_1 发生的系间窜越,只能是达到 S_0 能态,其速率常数可表示为 k_{ts}。

系间窜越速率常数是化合物激发态的固有性质。因此必然与化合物的结构相关。结构不同的化合物,其系间窜越速率常数可以有很大的不同。如表 2.9 和表 2.10 所示。

表 2.9 一些有机化合物从 S_1 态发生的系间窜越的速率常数 k_{st}

化合物	二苯酮	9-苯甲酰蒽	丙酮	特丁酮	萘	芘
k_{st}/s^{-1}	10^{11}	10^{10}	5×10^8	10^8	10^6	10^6

表 2.10 一些有机化合物从 T_1 态发生的系间窜越的速率常数 k_{ts}

化合物	苯	萘	1-溴萘	丙酮
k_{ts}/s^{-1}	0.03	0.4	100	1.8×10^3

表中的数据也显示,从 S_1 态发生的系间窜越的速率常数 k_{st}较从 T_1 态发生的系间窜越的速率常数 k_{ts}大得多。已知的 k_{ts}的最大值是在 10^3 数量级,而 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间窜越速率常数 k_{st}的最小值一般为 $10^6 s^{-1}$,k_{st}的最大值可达 $10^{11} s^{-1}$。

系间窜越的速率常数将直接影响系间窜越的量子产率 Φ_{isc}。Φ_{isc}是被吸收的光子在系间窜越跃迁中利用效率的量度,包括 Φ_{st}和 Φ_{ts}。当只有分子内的物理失活时,系间窜越的量子产率如式(2-40)和式(2-41)所示。Φ_{ts}之所以与 Φ_{st}相关,这是因为 T_1 态是从 S_1 态经系间窜越而形成的。系间窜越的量子产率 Φ_{isc}也可由式(2-81)求算:

$$\Phi_{isc} = [A^T]/I_a \tag{2-81}$$

式中,$[A^T]$为化合物的 T_1 态的浓度,可用电子自旋共振谱(ESR)确定;吸收光的强度 I_a 可由入射光的强度 I_0 及 Lambert-Beer 定律求出。

那么,主要是哪些因素影响系间窜越的速率常数和量子产率呢?

1) 温度的影响

有机化合物的 k_f 一般不受温度的影响,但 Φ_f 却常随温度而变化。这主要是系间窜越速率常数和内转换速率常数受温度影响的结果。一般来说,温度升高,k_{st}增大;温度降低,k_{st}变小。这可用式(2-82)表示:

$$k_{st}^{ob} = k_{st}^{o} + Ae^{-\Delta E/RT} \tag{2-82}$$

式中,ΔE 为 S_1 与 T_1 的能隙。但在温度低于 100K 时,温度对 k_{st}的影响是不明显的。例如,在 4K 和 77K 时,萘的 Φ_f 均为 0.3。这表明在此范围内,k_{st}未受温度影响,即在温度低于 100K 时,式(2-82)中的能量项与 k_{st}^{ob}相比是可忽略的。

温度对于 T_1 态的系间窜越的影响是不明显的,例如,从 4K 到 300K,固态萘的磷光寿命 τ_P 变化甚小,见表 2.11。

表 2.11　萘和二苯酮的三重态寿命 τ_T 与温度的关系

温度/K	萘 τ_T/s	二苯酮 τ_T/s
4	2.4	—
77	2.4	1.0
300	1.5	0.7

表 2.11 中的数据表明，固态萘的 k_{ts} 随温度变化不大。在溶液中 τ_T 随温度的变化，主要是由双分子猝灭导致的。

2）重原子的影响[79,80]

分子内的重原子使有机物的荧光量子产率 Φ_f 降低，使其系间窜越的量子产率 Φ_{st} 增大。这是重原子使系间窜越速率常数提高的结果。这可从表 2.12 的数据看出。表中的数据也表明，重原子对荧光速率常数 k_f 没有影响。氙对系间窜跃有与外部重原子类似的影响。

表 2.12　重原子对系间窜越速率常数 k_{st} 和 k_{ts} 的影响（单位：s^{-1}）

化合物	k_f	k_{st}	k_p	k_{ts}
萘	10^6	10^6	10^{-1}	10^{-1}
1-氟萘	10^6	10^6	10^{-1}	10^{-1}
1-氯萘	10^6	10^8	10	10
1-溴萘	10^6	10^9	50	50
1-碘萘	10^6	10^{10}	500	100

3）能隙的影响

能隙对系间窜越的影响与其对内转换的影响是类似的。即两个状态间的能隙越小，其间发生系间窜越的速率常数越大。这可从表 2.13 中的数据看出。

表 2.13　能隙及电子组态对 k_{st} 的影响

化合物	k_{st}/s^{-1}	ΔE_{st}/(kcal · mol^{-1})	电子组态
萘	10^6	30	$S_1(\pi,\pi^*)\rightarrow T_1(\pi,\pi^*)$
芘	10^6	30	$S_1(\pi,\pi^*)\rightarrow T_1(\pi,\pi^*)$
蒽	10^8	～3	$S_1(\pi,\pi^*)\rightarrow T_2(\pi,\pi^*)$
9-乙酰蒽	10^{10}	5	$S_1(\pi,\pi^*)\rightarrow T_2(n,\pi^*)$
丙酮	5×10^8	7	$S_1(n,\pi^*)\rightarrow T_1(n,\pi^*)$
二苯酮	10^{11}	7	$S_1(n,\pi^*)\rightarrow T_2(\pi,\pi^*)$

9-溴蒽的 k_{st} 为 $10^9 s^{-1}$，不仅大于蒽（这是因为重原子效应），而且大于 9,10-二溴蒽的 k_{st}（$10^8 s^{-1}$）。这显然不能完全用重原子效应来解释。这是因为在 9-溴蒽中，$E(T_2)<E(S_1)$，其间的能差仅为 21kJ · mol^{-1}（5kcal · mol^{-1}），发生的是从 S_1 向 T_2 的系间窜越；而在9,10-二溴蒽中 $E(T_2)>E(S_1)$，发生的是从 S_1 向 T_1 的系间窜越，其间能隙较大，为 126kJ · mol^{-1}（30kcal · mol^{-1}），故 9,10-二溴蒽的 k_{st} 较 9-溴蒽小。

4）电子组态的影响——El Sayed 规则[81]

由于系间窜越过程中有电子自旋翻转发生，为平衡电子自旋翻转所导致的动量改变，

必须有一个电子在相互垂直的轨道上的跳跃来平衡这种动量改变，这时系间窜越才容易发生。因此 El Sayed 对系间窜越提出如下选择规则[81]。

对于 $S_1 \rightarrow T_1$ 的系间窜越

$^1(n,\pi^*)$ →	$^3(\pi,\pi^*)$	允许
$^1(\pi,\pi^*)$ →	$^3(n,\pi^*)$	允许
$^1(n,\pi^*)$ →	$^3(n,\pi^*)$	禁阻
$^1(\pi,\pi^*)$ →	$^3(\pi,\pi^*)$	禁阻

对于 $T_1 \rightarrow S_0$ 的系间窜越

$^3(n,\pi^*) \rightarrow n^2$	允许
$^3(\pi,\pi^*) \rightarrow \pi^2$	禁阻

上述规则也可表达为

$(n,\pi^*) \rightarrow (n,\pi^*)$	禁阻
$(\pi,\pi^*) \rightarrow (\pi,\pi^*)$	禁阻
$(\pi,\pi^*) \rightarrow (\pi^2)$	禁阻
$(n,\pi^*) \rightarrow (\pi,\pi^*)$	允许
$(n,\pi^*) \rightarrow (n^2)$	允许

5）氧的微扰作用[33,34]

一般来说，体系中的氧可使 k_{st} 增大。氧对 k_{st} 的影响可从式(2-83)看出

$$k_{st}^{Ob} = k_{st} + k_{st}^{O}[O_2] \tag{2-83}$$

式中，k_{st}^{O} 为氧分子导致系间窜越速率增加的速率常数，其典型值是 $10^9 \sim 10^{10}\,s^{-1}$。在许多有机溶剂中氧的浓度最大可达约 $10^{-2}\,mol \cdot L^{-1}$，因此 $k_{st}^{O}[O_2]$ 应约为 $10^7 \sim 10^8\,s^{-1}$。可以看出，只有 k_{st} 约是 $10^8\,s^{-1}$ 或更小时，氧对 k_{st}^{Ob} 的影响才是明显的。如果一个化合物的系间窜越速率常数大于 $10^8\,s^{-1}$，则氧对其系间速率常数的影响是可以忽略不计的。氙对系间窜越的影响与氧是类似的[82]。

6）氘代的影响[83~85]

分子中的氢原子为氘取代时，不影响其三重态的能量 E_T，也不影响能隙 $\Delta E(S_1-T_1)$、k_f 和 k_p。但是氘代却可导致 Φ_p 增大，这是因为氘代使 k_{ts} 变小的原因。这可从表 2.7 的数据中看出。

7）能级错位的影响

有机化合物的正常能级排列如图 2.18 所示。在正常的能级排列时，S_2 与 T_2 的电子组态相同，S_1 与 T_1 的电子组态相同，T_2 的能级低于 S_2 但高于 S_1，T_1 总是最低的激发态能级。多数有机化合物的能级排列属于这种情况。但也有不少化合物，其能级排列有别于图 2.18 所示的正常排列，发生了能级错位，如图 2.19 中所示的二苯酮及乙酰蒽的能级排列。在这种能级错位的情况下，T_2 的能级不仅低于 S_2，而且也低于 S_1。这样从 S_1 发生的系间窜越将不是到达 T_1 能级，而是到达 T_2。这时 S_1 态和 T_2 态将具有不同的电子组态。由于 T_2 能级高于 T_1 能级，这样直接发生系间窜越的 S_1 与 T_2 能级之间的能隙将更小。因此无论从能隙的角度，还是从是否符合 El Sayed 规则的角度，都将更有利于从 S_1 能级向 T_2 能级的系间窜越。这时系间窜越的速率常数会很大，如乙酰蒽的 k_{st} 为 $10^{10}\,s^{-1}$，二苯酮的 k_{st} 为 $10^{11}\,s^{-1}$（表 2.9）。苯乙酮的能级排列与二苯酮相同，从其 S_1 态发生的

系间窜越，也是到达 T_2 能级，其 k_{st} 同样高达 $10^{11}\,s^{-1}$。它和乙酰蒽一样，S_1 与 T_2 之间的能隙都只有 $21kJ \cdot mol^{-1}$。

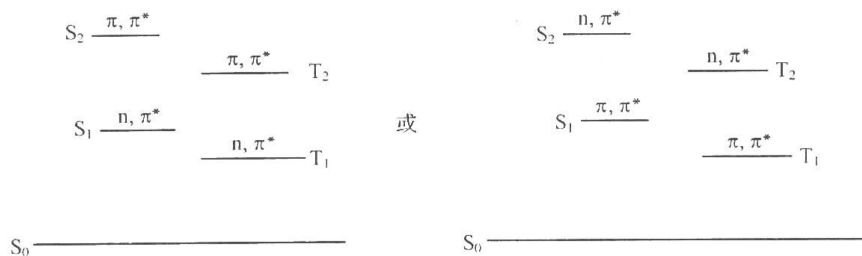


图 2.18　有机化合物的正常能级排列

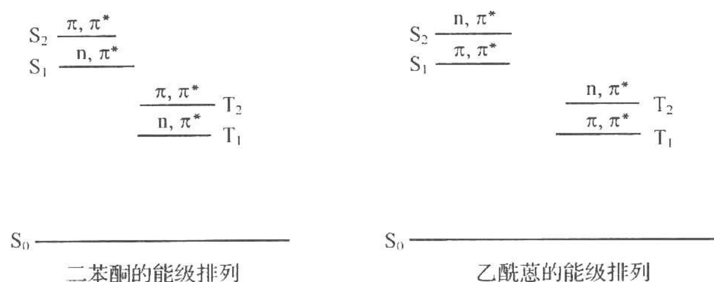


图 2.19　二苯酮及乙酰蒽的能级排列

2.12　单分子过程的光物理动力学

单分子过程的速率常数是光化学动力学中有用的参数，它们的变化也会影响光化学反应。分析其动力学不仅具有物理意义，对光化学反应的发生、机制和量子产率等的影响也是重要的。

当体系达到稳定态（平衡状态）时，S_1 的形成速率 I_a（即吸光速率）与其失活速率相等：

$$I_a = (k_{ic} + k_{st} + k_f)[S_1] \tag{2-84}$$

变换式(2-84)可得

$$[S_1] = I_a/(k_{ic} + k_{st} + k_f) \tag{2-85}$$

由于只有单分子光物理过程，所以荧光量子产率为

$$\Phi_f = k_f/(k_{ic} + k_{st} + k_f) = k_f[S_1]/I_a \tag{2-86}$$

在稳定态时，T_1 态的形成速率与消失速率也相等。即

$$k_{st}[S_1] = (k_{ts} + k_p)[T_1] \tag{2-87}$$

将式(2-84)代入式(2-87)可得

$$[T_1] = I_a k_{st}/[(k_{ic} + k_{st} + k_f)(k_{ts} + k_p)] \tag{2-88}$$

因为磷光量子产率 $\Phi_p = \Phi_{st} k_p/(k_{ts} + k_p)$[式(2-42)]或 $\Phi_p = k_p[T_1]/I_a$[式(2-67)]，对于许多有机化合物，特别是杂原子芳烃：

$$k_{st} \gg (k_{ic} + k_f) \tag{2-89}$$

也就是 $\Phi_{st} \approx 1$，所以磷光量子产率

$$\Phi_p = k_p/(k_{ts} + k_p) = k_p \tau_p \tag{2-90}$$

那么可得

$$k_{p} = \Phi_{p}/\tau_{p} \tag{2-91}$$

应当注意，式(2-89)的成立是式(2-91)存在的前提。

在单分子光物理过程中，磷光与荧光发射效率之比是

$$\Phi_{p}/\Phi_{f} = k_{p}[T_{1}]/(k_{f}[S_{1}]) \tag{2-92}$$

从式(2-87)可知

$$[T_{1}]/[S_{1}] = k_{st}/(k_{ts} + k_{p}) \tag{2-93}$$

将式(2-93)代入式(2-92)可得

$$\Phi_{p}/\Phi_{f} = k_{st}k_{p}/[k_{f}(k_{ts} + k_{p})] \tag{2-94}$$

如果 $k_{ts} \ll k_{p}$，则

$$\Phi_{p}/\Phi_{f} = k_{st}/k_{f} = k_{st}\tau_{f}^{0} \tag{2-95}$$

由此可得 k_{st} 的估计值

$$k_{st} = (\Phi_{p}/\Phi_{f})(1/\tau_{f}^{0}) = \Phi_{p}/(\tau_{f}^{0}\Phi_{f}) \tag{2-96}$$

或

$$k_{st} = k_{f}(\Phi_{p}/\Phi_{f}) \tag{2-97}$$

应当注意，$k_{ts} \ll k_{p}$ 是式(2-97)成立的前提。

在单分子光物理过程中，如果从 $S_{1} \rightarrow S_{0}$ 的内转换可以忽略，且 k_{st} 有一合理值，则

$$\Phi_{f} + \Phi_{p} + \Phi_{ts} \approx 1 \tag{2-98}$$

由于

$$\Phi_{ts}/\Phi_{p} = k_{ts}/k_{p} \tag{2-99}$$

变换式(2-99)可得

$$k_{ts} = k_{p}[1 - (\Phi_{f} + \Phi_{p})]/\Phi_{p} \tag{2-100}$$

由式(2-100)可以计算 k_{ts}。但应注意，Φ_{ic} 可以忽略不计是式(2-100)成立的前提。

由于 $\tau_{p}^{O} = \tau_{p}(\Phi_{st}/\Phi_{p})$ [式(2-47)]，在 k_{ic} 可忽略时，同样可得

$$\tau_{p}^{O} = \tau_{p}[(1 - \Phi_{f})/\Phi_{p}] \tag{2-101}$$

从式(2-101)可得

$$k_{p} = \Phi_{p}/[\tau_{p}(1 - \Phi_{f})] \tag{2-102}$$

依据 τ_{p}^{O} 的定义，由式(2-100)可得

$$k_{ts} = (1/\tau_{p}^{O})\{[1 - (\Phi_{f} + \Phi_{p})]/\Phi_{p}\} = [1 - (\Phi_{f} + \Phi_{p})]/(\tau_{p}^{O}\Phi_{p}) \tag{2-103}$$

Φ_{ic} 或 k_{ic} 可忽略，同样是式(2-102)和式(2-103)成立的前提。

参考文献

[1] Oldham P B et al. Anal Chem，2000，72：197

[2] Aspinall H C. Chem Rew (Deddington, UK)，1999，8：2

[3] Liu B et al. J Phys Chem B，2000，104：1837

[4] Uchiyama S et al. J Chem Soc Perkin Trans，1999，2525

[5] Lye J，Freeman H S. Color Sci Technol，1999，2：124

[6] Sprringsteen A. Tech Mod，1998，90：19

[7] Webber S E. Macromol Symp，1999，143：359

[8] Hrdlovic P. Polym News, 1999,24:3
[9] Catani L et al. Phys Chem A, 2000,104:6566
[10] Wu L Z, Tang X J, Jiang M H et al. Chem Phys Lett, 1999,315:379
[11] Ventelon L et al. Chem Commun, 1999:2055
[12] Enderlein J. Proc SPIE-Int Soc Opt Eng, 2000, 3922:130
[13] 张建成,刘新厚,刘若庄等. 化学通报,1980(5):22
[14] 张建成,刘新厚,刘若庄. 科学通报,1980(12):539
[15] 张建成,刘新厚,刘若庄. 科学通报,1980(19):886
[16] 张建成,刘新厚,武尉等. 高等学校化学学报,1981,2(1):122
[17] 张建成,刘新厚. 化学教育,1980,1(5):1
[18] Kasha M. Disc Faraday Soc,1950,9:14
[19] 汪鹏飞,吴世康. 化学学报,1994,52:341
[20] Wang P G,Wu S K. J Luminescence,1994,62:3
[21] Chen Y,Wu S K. J Photochem Photobiol A,1997,102:203
[22] Beer M, Longuet-Higgins H C. J Chem Phys,1955, 23:1390
[23] Viswath G,Kasha M. J Chem Phys,1956, 24:757
[24] Birks J B. Chem Phys lett,1972,17:370
[25] Murata S,Iwanga C,Toda T et al. Ber Bunsen Gesell,1972,76: 1176
[26] Oka T et al. J Chem Phys,1977,66(2):699
[27] Rentzepis P M. Chem Phys Lett,1969,3:717
[28] Gillispie G D,Lim E C. J Chem Phys,1976,65:2022, 4314
[29] Hui M et al. Chem Phys Lett,1975,31:257
[30] McClure D S et al. J Chem Phys,1954,22(2):255
[31] Ermolev V L et al. J Opt Spect,1959,7:399
[32] Kasha M J. J Chem Phys,1952,20(1):71
[33] Stevens B,Algar B. J Phys Chem,1968,72(10):3468
[34] Stevens B,Algar B. Chem Phys Lett,1967,58:219
[35] Evans D. J Chem Soc,1957:1351; 1959:2753; 1960:1735; 1961:1987
[36] Grabowsha A. Spectrochim Acta, 1966,20:96
[37] Tsubomura H, Mulliken R S. J Amer Chem Soc,1960,,82:5966
[38] Birks J B. Photophysics of Aromatic Molecules. New York: Wiley,1970. 372
[39] Brown R E et al. Chem Phys, 1972,14:193
[40] Birks J B. Photophysics of Aromatic Molecules. New York: Wiley,1970. 403
[41] Yang W S et al. Science in China (Series B), 2000,43(5):555
[42] 陈思光等. 高等学校化学学报,2001,22(2):245
[43] Yang W S et al. Chin J Chem,2001,19:652
[44] Förster T. Angew Chem Int Ed Eng,1969,8:333
[45] Birks J B. Photophysics of Aromatic Molecules. New York: Wiley,1970. 301
[46] Beens H,Weller A. Organic Molecular Photophysics. In:Birks J B. Vo. 2. New York: Wiley,1975 159
[47] Subudhi P C et al. J Chem Phys, 1975,63:5491
[48] Takemura T et al. J Amer Chem Soc,1976,98:2205
[49] Kajima S O et al. J Chem Phys,1977,67:4611

[50] Förster T,Kasper K. Z Physik Chem N F, 1954, 1:275
[51] Engeser M et al. J Phys Chem B, 2000,104:4307
[52] Lou J et al. Rev Anal Chem, 1999,18:235
[53] Wong K H et al. Chem Eur J, 1999,5:2845
[54] Amendola V et al. J Chem Soc Dalton Trans, 2000:185
[55] Bencini A et al. Eur J Inorg Chem, 1999:1911
[56] Sortino S,Conoci S. Chem Phys Lett,2000, 323:389
[57] Amao Y et al. Analusis,1999, 27:885
[58] Werner T et al. Mikrochim Acta,1999,131:25
[59] Choi M M F,Shuang S. Analyst (Cambridge), 2000, 125:301
[60] Ugar S,Pekcan O. J Appl Polym Sci,2000,77:1087
[61] Ugar S,Pekcan,Polymer, 1999,41:1571
[62] Granlund T et al. J Appl Phys,2000,87:8549
[63] Biscoglio M. J Phys Chem B, 1999, 103:90701
[64] Hara K et al. J Photochem Photobiol A, 1999,124:159
[65] Behera G B et al. Adv Colloid Interface Sci, 1999,82:1
[66] Hansson P et al. J Phys Chem B,2000,104:3496
[67] Zana R. J Phys Chem B,1999,103:9117
[68] Ruiz C C. J Colloid Interface Sci, 2000,221:262
[69] Shi J L et al. J Phys Org Chem,1999,12:735
[70] Okamoto M. J Phys Chem A,2000,104:5029
[71] Armbruster C et al. J Photochem Photobiol A, 1999,125:29
[72] Tsutsumi O et al. Phys Chem Chem Phys,1999,1:4219
[73] Umezawa N et al. Angew Chem Int Ed, 1999, 38:2899
[74] Schloman W W,Morison H. J Amer Chem Soc,1977,99:3342
[75] Miller R G, Lee E K C. Chem Phys Letters,1976, 41:52
[76] Kanamaru N et al. Chem Phys Letters,1974, 26:174
[77] Laposa J D et al. J Chem Phys, 1965,42:3025
[78] Birks J B, Photophysics of Aromatic Molecules. New York: Wiley,1970. 122
[79] DeBoer D,Schlessinger R H. J Amer Chem Soc,1968,90:803
[80] Saltiel J et al. J Amer Chem Soc,1968,90:4759
[81] El Sayed M A. J Chem Phys,1964,41(8):2462;1963,38(12):2834;1962,36(2):573
[82] Horroks A R et al. Trans Faraday Soc,1966,62:3393
[83] Robinson G W, Frosch R P. J Chem Phys,1963, 38:1187
[84] Dexter D L,Frosch R P. J Chem Phys,1967, 47:1379
[85] Siebrand W. J Chem Phys,1967, 46:440; 1967,47:2411

（本章作者:张建成）

第3章　分子激发态能量转移与电子转移

能量转移和电子转移是广泛存在于天然与人工合成体系中的最基本的微观过程。被称为地球第一反应的光合原初反应中就包含着能量转移和电子转移。无论是气相、固态、溶液还是表面中均可观测到能量转移和电子转移过程。对它们的研究广及物理学、化学、生命科学、材料科学及微电子学等诸多学科，并具有重要的理论意义和广阔的应用价值，因而成为国际上研究的焦点之一。

本章仅以分子激发态的能量转移和电子转移为对象，概要阐述它们的基本理论和研究方法。全章分为三节，首先介绍能量转移，其次论述电子转移；最后讨论能量转移与电子转移的竞争。

3.1　分子激发态能量转移

3.1.1　引言

能量从已激发的粒子向未激发的粒子转移，或在激发的粒子间转移的过程称为能量转移过程，这里指的粒子可以是原子、离子、基团或分子。

能量转移过程广泛存在于天然与人工合成的体系中。无论是气相、固态、溶液还是表面中均可观测到能量转移过程。在气相中，振动-振动、振动-转动和振动-平动能量转移过程是主要的。此外，也存在电子-振动能量转移和电子-电子激发能转移。气相能量转移通常是以碰撞为主的条件下进行研究的。与此相反，在凝聚介质中，特别是在刚性和液体溶液中，分子内振动和转动弛豫过程极快。因此，研究的是电子能量转移过程。

电子激发能转移过程一般发生的距离范围约从 1Å 到 100Å，时间从飞秒(10^{-15}s)到毫秒(10^{-3}s)。

自 Cario 和 Franck[1] 从原子蒸汽的敏化实验中获得有关能量转移的直接信息，首次从实验发现能量转移过程的存在至今已有 80 多年历史。在这期间大量研究论文发表，虽内容涉及物理学、化学和生物学等诸多领域，但研究之目的可简单归结为：理解决定能量转移速率和效率的因素，并在此基础上，实现对能量转移过程的控制和利用。经大半个世纪的努力，能量转移研究无论在理论上，还是在实际应用上都取得了重要进展。

今天，我们不仅可以通过能量转移过程的研究，来阐明体系的光物理性质和光化学反应机制，而且可以利用能量转移过程(如光敏化和猝灭作用)来控制光化学反应，进行光化学合成[2]；我们还可根据能量转移速率与给体和受体间距离的关系，来研究大分子的结构[3~6]；在能量转移染料激光器中利用能量转移可增加激光器的工作范围、改善性能、减少损耗、提高效率[7]等。

正是由于能量研究的重要意义和应用价值，所以它已成为现代诸多研究领域，如光物理、光化学和光生物学研究的中心课题。

能量转移研究是一个如此广泛的领域，因此不可能在短短一节中包罗万象。我们仅以凝聚介质中的电子激发能转移为对象，重点阐述电子激发能转移的机制和研究方法。有兴趣的读者还可参见有关的专著和综述[7~16]。

下一小节论述能量转移的机制，主要包括库仑转移机制，交换和通过键的超交换转移机制，以及激子转移机制。

为加深读者对各种机制的理解，我们在第 3.1.3 节中给出不同机制引起的能量转移的典型实例。

最后介绍能量转移的研究方法。对一些较熟悉的方法，重点说明应用这些方法应注意的问题。对使用尚不普遍的随机模拟方法则对方法本身做了较详细的介绍。

3.1.2 能量转移的基本理论

能量转移可发生在分子间和分子内。对分子间能量转移来说，它既可以发生在不同的分子间，也可以发生在相同的分子间。而分子内能量转移则是指同一分子中的两个或几个发色团间的能量转移。同样，这些发色团既可以是相同的，也可以是不同的。

能量转移可分为两大类，即辐射转移和无辐射转移。

1. 辐射能量转移[12]

辐射能量转移是一个两步过程，可简单表示为



$$D^* \longrightarrow D + h\nu \tag{3-1}$$



$$h\nu + A \longrightarrow A^* \tag{3-2}$$

即第一步为被激发的给体 D^* 发射一个光子($h\nu$)而回到基态 D，第二步是受体 A 吸收一个光子而跃迁到激发态 A^*。

辐射型能量转移的另一个特点是它不涉及给体与受体间的直接相互作用。由于这种转移的概率随给体-受体间距离的变化较其他机制引发的转移(如无辐射转移)的变化慢，因而在稀溶液中它可能占主导地位。一般来说，属于这种转移的给体-受体间距离约为 50～100Å。

辐射型转移的第三个特点是转移的概率与激发态给体 D^* 发射的量子产率，受体 A 的浓度和吸收系数，以及 D^* 的发射光谱与 A 的吸收光谱的重叠程度有关。

此外，通过辐射机制发生的能量转移，给体发射寿命不改变，而且与介质的黏度无关。

2. 无辐射能量转移

相对作为两步过程的辐射型能量转移来说，无辐射能量转移过程是一个一步过程。可简单表示为



$$D^* + A \longrightarrow D + A^* \tag{3-3}$$

无辐射能量转移必须遵循体系总能量守恒定律，这就要求从 $D^* \longrightarrow D$ 所释放的能量和从 $A \longrightarrow A^*$ 所吸收的能量相同，即 $E_{D^*} - E_D = E_{A^*} - E_A$。

另外，自旋守恒与否是决定能量转移发生概率的重要因素。根据 Wigner-Witmer 自旋守恒定则[17]，在反应体系中，体系的总自旋必须守恒。但由于选择定则与能量守恒定律不同，在它推导过程中已采用一系列近似，因而选择定则只是在这些近似成立的条件下

才遵循，也即它本身不是严格的。就拿自旋守恒定则来说，它是以自旋多重度对状态分类成立为前提的。但严格说，自旋角动量及其分量在非线性分子中不是运动常量。因此，这种分类本身就是一种近似。自旋-轨道耦合的存在，使体系所有的电子状态均不是纯自旋态，因而违背自旋守恒定则的能量转移过程仍有可能发生，只是概率大小不同。再进一步说，由于能量转移过程效率取决于转移速率与给体分子内去活的速率之比，因此受体自旋守恒比给体的更重要[18]。

无辐射能量转移过程是受不同的机制支配的。它们分别是：库仑转移机制，交换转移和通过键的超交换转移机制，以及激子转移机制。

我们从一个最简单的两电子体系出发，根据式(3-3)，在给体与受体间相互作用很弱的条件下，设体系的总哈密顿为

$$H = H_0 + V \tag{3-4}$$

式中，H_0 为未扰动的哈密顿，并有

$$H_0\Psi_I = E_I\Psi_I \tag{3-5}$$
$$H_0\Psi_F = E_F\Psi_F$$

式中 Ψ_I 和 Ψ_F 为未扰动体系的始态和终态波函数。考虑到电子是费米子，因此波函数应是反对称的。由此得出式(3-5)的解为

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{D^*}(1)\Psi_A(2) - \Psi_{D^*}(2)\Psi_A(1)] \tag{3-6}$$
$$\Psi_F = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_D(1)\Psi_{A^*}(2) - \Psi_D(2)\Psi_{A^*}(1)]$$

式中，Ψ_D和 Ψ_{D^*} 分别为给体分子基态和激发态波函数；Ψ_A 和 Ψ_{A^*} 分别为受体分子基态和激发态波函数。对应的能量为

$$E_I = E_{D^*} + E_A \tag{3-7}$$
$$E_F = E_D + E_{A^*}$$

其中，E_i 满足 $H_0\Psi_i = E_i\Psi_i (i = D^*、D、A^*$ 和 $A)$。

式(3-4)中的 V 代表给体(D)与受体(A)间的电子相互作用能，并有

$$V = e^2/(\varepsilon R_{12}) \tag{3-8}$$

式中，R_{12}为两个电子间的距离；ε 为介质的介电常数。正是由于这种相互作用导致体系与 Born-Oppenheimer 近似[19]的偏离和无辐射跃迁的产生。

根据量子力学的微扰理论[20]可知，跃迁概率与跃迁矩阵元 V_{en}的平方成正比。跃迁矩阵元表示为

$$V_{en} = \langle \Psi_I | V | \Psi_F \rangle \tag{3-9}$$

将式(3-6)代入式(3-9)可得

$$V_{en} = V_{en}^c - V_{en}^e \tag{3-10}$$

其中

$$V_{en}^c = \langle \Psi_{D^*}(1)\Psi_A(2) | V | \Psi_D(1)\Psi_{A^*}(2) \rangle \tag{3-11}$$

即库仑相互作用能。

$$V_{en}^e = \langle \Psi_{D^*}(1)\Psi_A(2) | V | \Psi_D(2)\Psi_{A^*}(1) \rangle \tag{3-12}$$

即交换相互作用能。

这两种相互作用构成了两种不同的无辐射能量转移机制，常称为库仑机制和交换机制，以下分别讨论之。

1）库仑转移机制——Förster 理论[8,21~23]

由式(3-11)可知库仑作用代表由电荷分布 $Q_I^c = |e|\Psi_{D^*}(1)\Psi_D(1)$ 和 $Q_F^c = |e|\Psi_A(2)\Psi_{A^*}(2)$ 间的静电相互作用。波函数 Ψ 应包含空间(ϕ)和自旋(S)两部分：

$$\Psi = \phi S \tag{3-13}$$

将式(3-13)代入式(3-11)，并考虑算符 V 不作用于自旋部分 S，则有

$$V_{en}^c = \langle \phi_{D^*}(1)\phi_A(2)|V|\phi_D(1)\phi_{A^*}(2)\rangle\langle S_{D^*}(1)|S_D(1)\rangle\langle S_A(2)|S_{A^*}(2)\rangle \tag{3-14}$$

由于自旋函数的正交性，所以式(3-14)中，只有当 $S_{D^*} = S_D$ 及 $S_A = S_{A^*}$ 时，跃迁矩阵元 V_{en}^c 才不为零。最常见的是所谓的单态-单态能量转移：

$$D^*(S_1) + A(S_0) \longrightarrow D(S_0) + A^*(S_1) \tag{3-15}$$

而在三重态-三重态能量转移中：

$$D^*(T_1) + A(S_0) \longrightarrow D(S_0) + A^*(T_1) \tag{3-16}$$

由于 $S_{D^*} \neq S_D$ 和 $S_A \neq S_{A^*}$，所以库仑相互作用矩阵元 $V_{en}^c = 0$。

波函数 Ψ 还可以表示为电子波函数 φ 与核振动波函数 χ 的乘积：

$$\Psi = \varphi\chi \tag{3-17}$$

为计算跃迁矩阵元 V_{en}^c［式(3-11)］，通常将 V 展成关于 D 与 A 间距离向量 $\boldsymbol{R}$ 的 Taylor 级数：

$$\begin{aligned}V(R) = &\left(\frac{e^2}{\varepsilon R^3}\right)[\boldsymbol{R}_D \cdot \boldsymbol{R}_A - 3(\boldsymbol{R}_D \cdot \boldsymbol{R})(\boldsymbol{R}_A \cdot \boldsymbol{R})/R^2] \\ &+ \left(\frac{3e^2}{2\varepsilon R^4}\right)\left\{\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{R_i}{R}\right)R_{Di}^2 \cdot R_{Ai}\left(-3 + \frac{5R_i^2}{R^2}\right)\right. \\ &+ 10\left(\frac{XYZ}{R^3}\right)(X_D Y_D Z_A + X_A Z_A Y_D + Y_A Z_A X_D) \\ &\left.+ \sum_{i\neq j}^{3}\sum_{j}^{3}\left[\frac{R_j}{R} - \frac{5R_i^2 R_j}{R^3}\right][-R_{Ai}^2 R_{Dj} - 2R_{Ai}R_{Aj}R_{Di}]\right\} \\ &+ \cdots\end{aligned} \tag{3-18}$$

式中，第一项为偶极-偶极作用项，第二项为偶极-四极作用项，更高阶项没有进一步写出。在 R 不很小时，偶极-偶极项占主导地位。

将式(3-17)和式(3-18)代入式(3-11)，只考虑偶极-偶极相互作用，并在点偶极近似成立的条件下，可得

$$V_{en}^c = \frac{1}{\varepsilon R^3}[\boldsymbol{M}_D\boldsymbol{M}_A - \frac{3}{R^2}(R \cdot \boldsymbol{M}_D)(R \cdot \boldsymbol{M}_A)]\prod_j \langle \chi_I^j \mid \chi_F^j\rangle \tag{3-19}$$

式中，$\boldsymbol{M}_D$ 和 $\boldsymbol{M}_A$ 分别是从 $D \rightarrow D^*$ 和从 $A \rightarrow A^*$ 的跃迁偶极矩：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{M}_D &= \sqrt{2}\langle \varphi_D \mid e\boldsymbol{R}_D \mid \varphi_{D^*}\rangle \\ \boldsymbol{M}_A &= \sqrt{2}\langle \varphi_A \mid e\boldsymbol{R}_A \mid \varphi_{A^*}\rangle\end{aligned} \tag{3-20}$$

$\langle \chi_I^j | \chi_F^j \rangle$ 为 Franck-Condon 因子。

根据 Fermi 黄金规则[24]，电子能量转移的速率常数为[25]

$$k_{en} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{I}\sum_{F} P_I (V_{en})^2 \delta(E_I - E_F) \tag{3-21}$$

式中，P_I 为体系始态的态密度；δ 为 Dirac δ 函数[20]，它的引入是能量守恒定律的要求。

将式(3-19)代入式(3-21)得到偶极-偶极电子能量转移速率常数[23,25]：

$$k_{en}^{d-d} = \frac{2\pi}{\hbar}\left[\frac{\boldsymbol{M}_D \cdot \boldsymbol{M}_A}{\varepsilon R^3}\Gamma(\theta_D,\theta_A)\right]^2 \cdot \sum_{\nu'}\sum_{\nu''} P_{I_{\nu'}} \left\{ \prod_j \left| \langle \chi_{I_{\nu'_j}} | \chi_{F_{\nu''_j}} \rangle \right| \right\}^2 \delta(E_{I_{\nu'}} - E_{F_{\nu''}}) \tag{3-22}$$

式中，ν 为振动量子数；$\Gamma(\theta_D,\theta_A)$为取向因子（见图 3.1）

$$\Gamma = [2\cos\theta_D\cos\theta_A - \sin\theta_D\sin\theta_A\cos(\varphi_D - \varphi_A)] \tag{3-23}$$

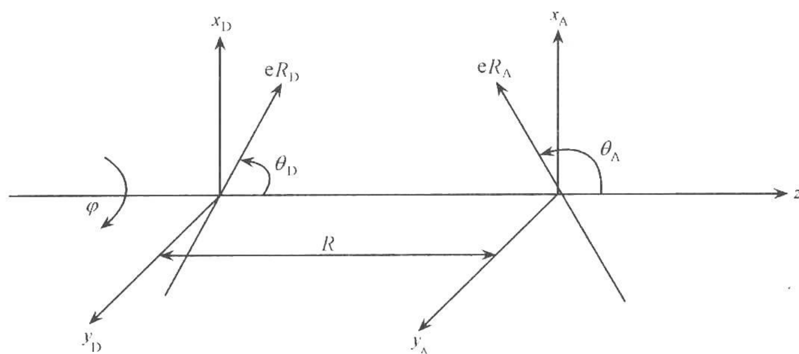


图 3.1 取向因子

$P_{I_{\nu'}}$ 为振动弛豫速率比能量转移速率快得多时，状态的玻尔兹曼分布。在各向同性的凝聚介质中，取向因子应对所有方向取平均。

再利用受体 A 的吸收系数表达式[15]：

$$\varepsilon_A(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{3\alpha''\hbar c}\sum_{\nu'}\sum_{\nu''} P_{I_{\nu'}}^A \left| \langle \chi_{F_{\nu''}}^A | \boldsymbol{M}_A | \chi_{I_{\nu'}}^A \rangle \right|^2 \delta(\omega_{F_{\nu''},I_{\nu'}}^A - \omega) \tag{3-24}$$

和给体 D 的归一化的发射光谱分布表达式[15]：

$$\bar{F}_D(\omega) = \frac{4\omega^3\alpha'\tau_D}{3c^2}\sum_{\nu'}\sum_{\nu''} P_{I_{\nu'}}^D \left| \langle \chi_{F_{\nu''}}^D | \boldsymbol{M}_D | \chi_{I_{\nu'}}^D \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{I_{\nu'},F_{\nu''}}^D) \tag{3-25}$$

式中，α'和 α''表征介质的分散特性。并依据 Dirac δ 函数的积分表示式：

$$\delta(\omega_{F_{\nu''},I_{\nu'}}) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(it\omega_{F_{\nu''},I_{\nu'}})\,dt \tag{3-26}$$

对 t 积分后，最终得到偶极-偶极诱导的电子能量转移速率常数：

$$k_{en}^{d\text{-}d} = \frac{9000\ln(10)\Gamma^2\varphi_D}{128\pi^5 n^4 N_A \tau_D R^6}\int_0^{\infty} \frac{\bar{F}_D(\bar{\nu})\varepsilon_A(\bar{\nu})\,d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \tag{3-27}$$

这就是著名的 Förster 公式。式中，随机取向 $\Gamma^2 = 2/3$；φ_D 是给体的荧光量子产率；τ_D 为给体的寿命；n 为介质的折射率；$\bar{F}_D(\bar{\nu})$为归一化的给体荧光光谱，$\bar{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c}$以 cm^{-1} 为单位；受体吸收光谱用摩尔消光系数 $\varepsilon(\bar{\nu})$表示，单位是 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$；$N_A$ 为阿伏伽德罗常量。式(3-27) 也可用 Förster 临界转移半径 R_0 表示：

$$k_{en}^{d\text{-}d} = \frac{1}{\tau_D}\left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \tag{3-28}$$

比较式(3-27)与式(3-28)可知:

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)\Gamma^2 \varphi_D J_{d\text{-}d}}{128\pi^5 n^4 N_A} \tag{3-29}$$

其中

$$J_{d\text{-}d} = \int_0^{\infty} \frac{\bar{F}_D(\bar{\nu})\varepsilon_A(\bar{\nu})d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \tag{3-30}$$

为光谱重叠积分。R_0 的含义是,当给体与受体相距 R_0 时,电子能量转移速率与给体自发的去活速率($1/\tau_D$)相等。由式(3-27)可见,式(3-19)中 Franck-Condon 因子已用实验可测量的量表示。一般说,Förster 临界转移半径的范围是 10～100Å(注:1Å=10^{-10}m)[26]。

能量转移的 Förster 公式是在刚性溶液条件下导出的,所谓刚性溶液是指分子间距离及它们的取向在激发态寿命期内都不改变的溶液。它们可以是结晶形和非结晶形的。在刚性溶液中,经随机取向平均和对 R 的随机分布平均后得到的归一化荧光信号 $P(t)$ 呈现非指数型衰减[9,23],表达式为

$$P_D(t) = \exp\left\{\frac{-t}{\tau_D} - \frac{4}{3}\pi^{\frac{3}{2}}[A]R_0^3\left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{\frac{1}{2}}\right\} \tag{3-31}$$

式(3-31)对分析激发脉冲后的分子间电子能量转移数据特别有用。造成荧光的非指数型衰减是由于实际激发脉冲不可能是严格的 δ 函数,因而相对给体,受体分布是不均匀的,距离和取向更有利的受体将首先获得能量。另外,给体数目的减少,不仅是由于能量转移,而且还有自发发射,因而造成了实际观测到的荧光衰减曲线是非指数型的。

在定态条件下,更有用的是分子间能量转移量子效率表达式[23]:

$$\Phi_{en} = \sqrt{\pi}\Omega\exp(\Omega)^2(1 - erf\Omega) \tag{3-32}$$

其中

$$erf\Omega = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\Omega}\exp(-t^2)dt \tag{3-33}$$

$$\Omega = [A]/[A_0] \tag{3-34}$$

其中

$$[A_0] = (\tau_D k_q)^{-1} = \frac{3}{4\pi R_0^3} \tag{3-35}$$

为受体临界猝灭浓度;[A]是受体浓度,以 cm^{-3} 为单位;k_q 为猝灭速率常数。

Förster 理论由于它可与实验数据直接进行比较,因而得到广泛应用,但应充分注意到 Förster 公式成立的条件:

(1) 由于 Förster 理论是在 Born-Oppenheimer 近似的骨架内,用时间相关的微扰理论导出的,也即把导致无辐射转移的相互作用能视为体系的一级微扰,因此它必须是极弱的耦合相互作用。通常将它表示为 $U \ll \Delta E$ 和 α,这里 U 是相互作用能,ΔE 是零级态间的电子能量差,α 是谱线宽度。

(2) Förster 公式中,在计算跃迁矩时只保留了偶极-偶极项,并采用点偶极近似。这就要求,浓度必须足够低,以使给体-受体间距离大于它们自身的尺寸。当对称性禁阻或给体-受体间距离小时,需要考虑多极项。

(3) Förster 理论中未考虑处于激发态的给体间,受体间及给体与受体间的相互作

用，因此要求激发光的强度足够低。

(4) Förster 理论中对取向因子，已作随机平均，也即要求在激发态寿命内分子必须快速转动。

(5) 理论假定振动弛豫过程比能量转移速率快得多。

(6) Förster 公式是在刚性溶液条件下导出的，对液体溶液，由于扩散的影响，需要修正(见后述)。

我们在分析实验数据时，必须充分考虑到上述 Förster 理论适用的条件。否则，实验数据与理论的拟合是毫无意义的，甚至会导致错误的结论。

2) 交换转移机制——Dexter 理论[27]

由式(3-12)可见交换相互作用可视为由电子云 $Q_I^e = |e|\Psi_{D^*}(1)\Psi_{A^*}(1)$ 和 $Q_F^e = |e|\Psi_D(2)\Psi_A(2)$ 间的电子排斥作用。当我们将波函数 Ψ 分解为空间和自旋两部分[式(3-13)]，并注意 V 只作用于空间部分时，类似于式(3-14)得到：

$$V_{en}^e = \langle \varphi_{D^*}(1)\varphi_A(2)|V|\varphi_D(2)\varphi_{A^*}(1)\rangle\langle S_{D^*}(1)|S_{A^*}(1)\rangle\langle S_D(2)|S_A(2)\rangle \tag{3-36}$$

同样根据自旋函数的正交性，可知仅当 $S_{D^*}=S_{A^*}$ 及 $S_D=S_A$ 时，V_{en}^e 才不为零。但并不要求 $S_{i^*}=S_i(i=D, A)$，因而与库仑作用不同。交换相互作用不但对单态-单态能量转移有贡献[式(3-15)]，而且在三重态-三重态能量转移中[式(3-16)]起重要作用(因为此时库仑作用的贡献可忽略)。

将式(3-8)和式(3-17)代入式(3-12)得到交换相互作用矩阵元：

$$V_{en}^e = \left\langle \varphi_{D^*}(1)\varphi_A(2)\left|\frac{e^2}{\varepsilon \boldsymbol{R}_{12}}\right|\varphi_D(2)\varphi_{A^*}(1)\right\rangle \prod_j \left\langle \chi_I^j | \chi_F^j \right\rangle \tag{3-37}$$

再将式(3-37)代入式(3-21)得到交换相互作用能量转移速率常数表达式：

$$k_{en}^e = \frac{2\pi Z^2}{\hbar}\sum_{\nu'}\sum_{\nu''}P_{I\nu'}\left|\prod_j \left\langle \chi_{I\nu'_j} | \chi_{F\nu''_j} \right\rangle\right|^2 \delta(E_I - E_F) \tag{3-38}$$

式中，Z 为电子交换积分：

$$Z = \left\langle \varphi_{D^*}(1)\varphi_A(2)\left|\frac{e^2}{\varepsilon \boldsymbol{R}_{12}}\right|\varphi_D(2)\varphi_{A^*}(1)\right\rangle \tag{3-39}$$

Dexter 利用类氢原子轨道，对 Z 作近似计算，得到交换相互作用引起的电子能量转移速率常数的表达式，即 Dexter 公式：

$$k_{en}^e = \frac{2\pi}{\hbar}KJ_{ex}\exp(-2R/L) \tag{3-40}$$

式中，L 为体系始态和终态分子轨道范德华半径的平均值；K 为一个与特定的轨道相互作用有关的参数；J_{ex} 为给体荧光光谱与受体吸收光谱间的重叠积分：

$$J_{ex} = \int_0^\infty \bar{F}_D(\bar{\nu})\bar{\varepsilon}_A(\bar{\nu})d\bar{\nu} \tag{3-41}$$

式中，$\bar{F}_D$ 和 $\bar{\varepsilon}_A$ 分别为归一化的给体荧光光谱和受体吸收光谱：

$$\int_0^\infty \bar{F}_D(\bar{\nu})d\bar{\nu} = 1 \tag{3-42}$$

$$\int_0^{\infty} \bar{\varepsilon}_{\mathrm{A}}(\bar{\nu}) \mathrm{d}\bar{\nu} = 1 \tag{3-43}$$

由式(3-40)可知，交换机制引起的能量转移是一种短程现象，因为交换项随给体-受体间距离 R 呈指数衰减。交换转移的本质是电子云的重叠，而电子云密度通常是随核与电子间的距离呈指数衰减的。

为对式(3-40)作随机分布的平均，Inokuti 等[28]将式(3-40)改写成：

$$k_{\mathrm{en}}^{\mathrm{e}} = \frac{1}{\tau_D} \exp\left[\gamma\left(1 - \frac{R}{R_0}\right)\right] \tag{3-44}$$

其中

$$\gamma = \frac{2R_0}{L} \tag{3-45}$$

$$R_0 = 7.346[\mathrm{A}_0]^{-\frac{1}{3}} (\text{单位：Å}) \tag{3-46}$$

这里 R_0 类似于式(3-28)定义为 A 和 D 间的临界距离。在此距离，通过交换相互作用引发的电子能量转移速率等于给体 D 的荧光衰减速率。经对 R 平均后得到荧光信号表达式：

$$P(t) = \exp\left[\frac{-t}{\tau_{\mathrm{D}}} - \frac{\Omega g(z)}{\gamma^3}\right] \tag{3-47}$$

其中

$$z = \frac{t}{\tau_{\mathrm{D}}} \exp\gamma \tag{3-48}$$

$$g(z) = -z\int_0^1 \exp(-zy)(\ln y)^3 \mathrm{d}y \tag{3-49}$$

Ω 的含义见式(3-34)。

在 $g(z)$ 的实际计算中，当 $z \leqslant 10$ 时，可采用式(3-50)计算：

$$g(z) = 6z\sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-z)^m}{m!(m+1)^4} \tag{3-50}$$

而当 $z > 10$ 时，则用下列表达式计算：

$$g(z) \cong (\ln z)^3 + 1.731(\ln z)^2 + 5.934\ln z + 5.444 \tag{3-51}$$

3）库仑机制（Förster 理论）与交换机制（Dexter 理论）的对比

由上述两种理论的推导过程可知，Förster 理论和 Dexter 理论都是在假定给体与受体间相互作用极弱的条件下，用时间相关的微扰理论导出的。但交换相互作用是在考虑了电子的不可区分性以及电子作为一种费米子，波函数具有反对称性而产生的，因此它不像库仑作用那样也可从经典力学理论导出，而必须在量子力学理论的框架中才能产生。

从数学公式上看，决定跃迁概率的跃迁矩阵元的数学表达式[式(3-11)和式(3-12)]对库仑作用和交换作用是不同的，而这种表达形式上的不同，正深刻蕴含着不同的物理内涵。库仑作用是一种通过空间的电磁场型的作用，因而它是非接触型的诱导作用，它的作用距离较长；而交换作用则是通过电子云的重叠的作用，所以它是一种接触型的碰撞作用，它的作用距离较短。由这些本质上的不同，进一步引申出，在偶极-偶极近似下，Förster 理论预示的能量转移速率常数与距离 R_{DA} 的六次方成反比，并与给体的量子产率，给体和受体的辐射振子强度及给体发射光谱和受体吸收光谱的重叠积分相关。而

Dexter 理论则预示能量转移速率常数与距离 R_{DA} 呈指数衰减关系，并与给体发射光谱和受体吸收光谱的重叠积分有关，但与给体和受体的辐射振子强度无关。再有，理论上，库仑作用不引起自旋发生翻转的能量转移，而交换作用则允许发生自旋翻转的能量转移。

为清晰易记，将上述两种能量转移机制对比列表 3.1 如下：

表 3.1　库仑转移与交换转移比较

库仑转移	交换转移
Förster 理论	Dexter 理论
诱导偶极机制	碰撞机制
通过电磁场实现	通过电子云重叠实现
通过空间转移	通过碰撞转移
非接触型	接触型
有经典类比	纯量子力学结果
长距离转移(50～100Å)	短距离转移(5～10Å)
转移速率常数 $k_{en}^{d\text{-}d} \propto R_{DA}^{6}$	转移速率常数 $k_{en}^{e} \propto e_{DA}^{-aR}$
与实验量 Φ_D(D 的量子产率)有关	与实验量无关
与 $D^* \to D$ 和 $A \to A^*$ 的辐射振子强度有关	与振子强度无关
与光谱重叠积分 J 有关 $J = \int_0^{\infty} \frac{\bar{F}_D(\bar{\nu})\varepsilon_A(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu}$	与光谱重叠积分 J 有关 $J' = \int_0^{\infty} \bar{F}_D(\bar{\nu})\varepsilon_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$
表达式 $V_{en}^{c} = \langle \varphi_{D^*}(1)\varphi_A(2) \mid V \mid \varphi_D(1)\varphi_{A^*}(2) \rangle$	表达式 $V_{en}^{e} = \langle \varphi_{D^*}(1)\varphi_A(2) \mid V \mid \varphi_D(2)\varphi_{A^*}(1) \rangle$

4) Förster 理论与 Dexter 理论的推广

(1) 扩散效应。Förster 理论与 Dexter 理论都是在刚性溶液条件下导出的。对于非刚性溶液，如低黏度溶液中，分子在激发态寿命期间不能假设为稳定的，因而必须考虑分子扩散运动对能量转移的影响。

在能量转移过程中，分子扩散运动可产生两种影响：一是引起额外的波函数相位失配，也就是使谱线宽度增加；二是改变给体与受体的空间相对位置。对凝聚介质和弱相互作用来说，由于谱宽主要由分子内弛豫决定，所以第一种影响不重要。

许多作者对分子扩散的影响做了研究[29~38]，其中 Yokota 和 Tanimoto[32] 将分子扩散效应作为 Pade 近似方法中的一个微扰处理，但 Goessele 等[29] 指出该模型过高估计了长时间区域内的转移速率。他们利用对概率密度的 Wate 处理方法提出一个改进公式。该方法不但简单而且能成功地分析荧光衰减曲线，现简述之。

跟随一个 δ 脉冲激发，单位体积内被激发的给体分子数目 $[D^*]$ 表示为

$$d[D^*]/dt = -[D^*]/\tau_D - [D^*] \cdot [A]W(t) \tag{3-52}$$

式中，$[A]$ 为单位体积中的受体分子数；τ_D 为无受体时的给体平均寿命；$W(t)$ 依据给体和受体分子扩散对能量转移动力学的影响程度而取不同的形式：

$$W(t) \approx 4\pi D[r_{AD} + r_{AD}^2/(\pi D t)^{1/2}] \qquad 对\ r_F/r_{AD} < 1 \tag{3-53}$$

$$W(t) \approx 4\pi D[r_F + (r^*)^2/(\pi D t)^{1/2}] \qquad 对\ r_F/r_{AD} > 1 \tag{3-54}$$

式中，r_{AD} 为能量转移立即发生的碰撞半径；r_F 为有效捕获半径，$r_F \approx 0.676(R_0^6/\tau_D D)^{1/4}$，$r^* \approx 1.071 r_F$；$D$ ($D = D_D + D_A$) 为给体和受体的扩散常数之和。

给体荧光衰减函数 $P_D(t)$ 近似为

$$P_D(t) = \exp\{-t/\tau_D - 4\pi D r_F[A]t - 4/3\pi^{3/2}[A]R_0^3(t/\tau_D)^{1/2}\} \quad 对\ r_F/r_{AD} > 1 \tag{3-55}$$

$$P_D(t) = \exp\{-t/\tau_D - 4\pi D r_{AD}[A]t - 8r_{AD}^2[A](\pi D t)^{1/2}\} \quad 对\ r_F/r_{AD} < 1 \tag{3-56}$$

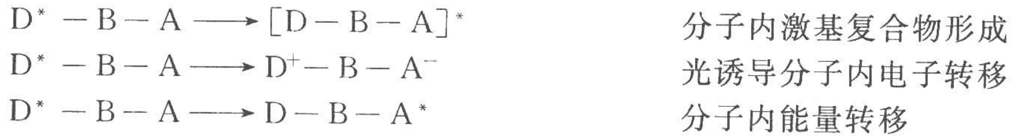
当给体和受体沉浸在高黏度溶剂中时，扩散长度比临界转移距离短得多，即 $r_F \gg r_{AD}$，则式(3-55)简化为

$$P_D(t) = \exp\{-t/\tau_D - 4/3\pi^{3/2}[A]R_0^3(t/\tau_D)^{1/2}\} \tag{3-57}$$

式(3-57)与Förster方程[式(3-31)]完全等同。

(2) Dexter理论的推广。在Dexter理论公式(3-40)的推导过程中，由于采用的是类氢原子轨道，因此轨道相对取向对能量转移速率常数 k_{en}^e 的贡献被忽略了。但实验表明[39,40] k_{en}^e 与D和A的相对取向是有关的，特别是在D与A的间距小时。当采用比类氢原子轨道更真实的轨道来计算交换积分时，这种取向因素的影响就显现出来了。例如，对二甲苯(D)和丁二酮(A)的计算表明：当 $R > 3$Å 时，交换积分 Z 随 R 增加呈指数下降；但 R 进一步减小时，Z 值与D和A分子的相对取向有关[41]。

在能量转移机制的研究中，常采用一种双发色团分子。双发色团分子可定义为由两个不同的分子单元(发色团)被一个桥分子连接而构成的分子。桥的性质决定整个双发色团分子的刚性。对一个双发色团分子，其吸收光谱用它的两发色团的吸收谱的简单叠加来描述。桥作为一个分子隔离单元，它不影响两个发色团的基本电子结构，而阻止基态发色团间的相互作用。但发色团的电子激发可导致分子内电子相互作用，并观测到这样一些现象：分子内复合物形成[42~47]，分子内电子转移[48~51]或分子内电子能量转移[52,53]。即

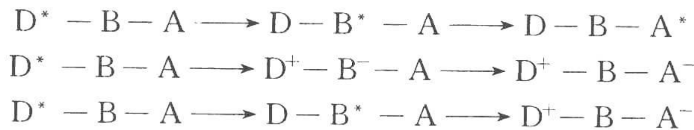


$D^* - B - A \longrightarrow [D - B - A]^*$　　分子内激基复合物形成

$D^* - B - A \longrightarrow D^+ - B - A^-$　　光诱导分子内电子转移

$D^* - B - A \longrightarrow D - B - A^*$　　分子内能量转移

有时，分子内能量转移过程先于电子转移过程，而且常观测到通过桥的分子内能量转移，分子内电子转移或两个过程的组合：



$D^* - B - A \longrightarrow D - B^* - A \longrightarrow D - B - A^*$

$D^* - B - A \longrightarrow D^+ - B^- - A \longrightarrow D^+ - B - A^-$

$D^* - B - A \longrightarrow D - B^* - A \longrightarrow D^+ - B - A^-$

在这样的双发色团分子体系中，能量转移的速率常数可不遵循Dexter或Förster公式，因而提出一种称之为通过键的超交换相互作用机制[54~56]。在弱耦合的条件下，费米黄金规则可写成更普遍的形式[57~66]：

$$k_{en} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_I\sum_F P_I \left|\langle\Psi_I|T|\Psi_F\rangle\right|^2 \delta(E_F - E_I) \tag{3-58}$$

式中，T 为跃迁算符，并有

$$T = V + T' = V + V\frac{1}{E_i - H + iy}V \tag{3-59}$$

y 表征体系的相移(dephase)；T' 为发色团间桥的作用算符，它的矩阵元可表示为

$$T'_{FI} = \sum_m \frac{V_{Fm}V_{mI}}{E_I - E_m + iy_{mI}} \tag{3-60}$$

式中求和对所有桥 B_m 的电子态 $|m\rangle$ 进行：

$$V_{Fm} = \langle\Psi_m|V|\Psi_F\rangle \qquad V_{mI} = \langle\Psi_I|V|\Psi_m\rangle \tag{3-61}$$

在常规的 Förster-Dexter 理论中，通过键的相互作用被忽略，所以 $T'=0$。

将式(3-17)代入式(3-58)，我们得到孤立的双发色团分子的能量转移速率常数表达式为

$$k_{en}=\frac{2\pi}{\hbar}|T_{FI}|^2\sum_{\nu'}\sum_{\nu''}P_{I\nu''}\left|\langle\chi_{F\nu''}|\chi_{I\nu'}\rangle\right|^2\delta(E_{F\nu''}-E_{I\nu'}) \tag{3-62}$$

式中，T_{FI}表示电子耦合矩阵元：

$$T_{FI}=\langle\varphi_F|T|\varphi_I\rangle \tag{3-63}$$

在溶液中，发生快速振动弛豫，这时包含通过键的相互作用的速率常数表达式为[60]

$$k_{en}=\frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\nu'}\sum_{\nu''}P_{I\nu'}\left|V_{F\nu'',m\nu'}+\sum_{m\nu}\frac{V_{F\nu'',m\nu}V_{m\nu,I\nu'}}{E_{I\nu'}-E_{m\nu}+iy_{m\nu,I\nu'}}\right|^2\delta(E_{F\nu''}-E_{I\nu'}) \tag{3-64}$$

式中的求和是对所有热平均的振动态进行的。不含通过键的相互作用的方程(3-22)和方程(3-27) 或方程(3-40) 可作为上式的特例得到，它们是通过空间的能量转移过程。

在 D 和 A 间距小时，双发色团分子中典型的短程分子内能量转移，应考虑点偶极近似失效而引起的偏差。所以即使对允许的偶极跃迁，也应采用不同的描述方法。Scholes 等[61]利用微扰理论，根据式(3-58)和式(3-59)计算了能量转移的速率常数，式 (3-59) 中的矩阵元只含 V 的交换项和 T'的偶极-偶极项，得出速率常数表达式为

$$k_{en}^T=A^2R^{-6}+2ABR^{-3}\exp(-\alpha R)+B^2\exp(-2\alpha R) \tag{3-65}$$

式中，$\alpha=L/2$；A^2 和 B^2 分别反映纯偶极-偶极机制和纯交换机制对总速率的相对贡献：

$$A=B\boldsymbol{M}_D\cdot\boldsymbol{M}_A\Gamma(\theta_D,\theta_A) \tag{3-66}$$

$$B=\sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}}\rho_F \tag{3-67}$$

式中，ρ_F 为终态密度。

研究结果表明，对 $R<10$Å 的情况，用相互作用哈密顿的多极展开并不总是好的近似。这是由于分子本身的大小大于 R 和波函数重叠两种影响结合而造成的。在小到中等间距情况下，能量转移速率可能比纯 Förster 理论或纯交换理论所预示的都要大。这表明，一般在这种情况下，是两种机制共同起作用。

Scholes 等还研究了近距离时电子因素对能量转移的影响[63]。他们发现，除了通常考虑的经双电子步骤的交换型相互作用外，经离子，电荷转移和桥组态的单电子转移过程对能量转移速率也有重要贡献。有关乙烯二聚体的从头计算结果表明[64]，这种"通过组态"的相互作用，而不是 Dexter 交换项，可超过与轨道重叠有关的短程相互作用。

5）激子转移机制

如给体与受体间相互作用大于单独分子内电子运动和核运动间的相互作用时，则称之为强相互作用或强耦合。这时给体与受体中振动子跃迁实际上是互相共振的，因此激发能转移速率比核振动快，而且核平衡位置在激发能转移时无实质性变化。这时的激发是离域的，也即在整个体系上分布，相当于用电子激发定态来描述体系。这被 Frenkel[67] 定义为激子态，而这种强相互作用引起的激发能转移也叫激子转移。

(1) 激子的概念。固体能带理论将未充满价电子的高能带定义为导带，而将充满价电子的低能带称为满带，两者之间叫禁带(图 3.2)。

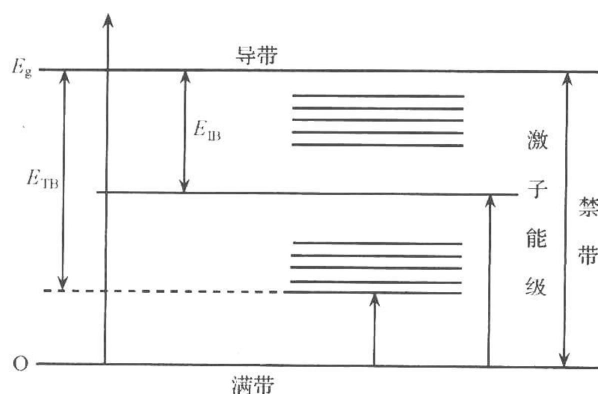


图 3.2　激子能级图

E_g. 禁带能宽；E_{TB}. Frankel 激子能量；E_{IB}. Mott-Wannier 激子能量

当入射光子能量 $h\nu$ 大于禁带宽时，电子从满带激发到导带，从而在满带中形成空穴，电子与空穴是自由的，在电场作用下漂移，形成光导带。

当入射光子能量小于禁带宽时，电子只能激发到禁带的某些亚稳态上，它们的寿命约为 $10^{-6} \sim 10^{-5}$s。由于静电吸引作用，使一个电子与一个空穴束缚在一起。这种束缚在一起的电子-空穴对就叫做激子(exciton)。激子实际上代表一种激发态，激发态是以波的形式传播的，因而称为激发波。激子就是激发态的量子，与声子是声波的量子相似。激子是中性准粒子，它的扩散运动引起能量转移。

激子可分为紧束缚和松束缚两类，前者也叫 Frenkel 激子，它的能级更靠近满带；后者也叫 Mott-Wannier 激子，它的能级更靠近导带。

(2) 激子对稳态光谱的影响[68,69]。为简便起见，我们考虑两等同体系的激子相互作用，而且不直接考虑谱带的结构。利用量子力学微扰理论，假定未扰动波函数在基态时为 Ψ_1 和 Ψ_2，在激发态时为 Ψ_1^* 和 Ψ_2^*。未扰动孤立体系的定态薛定谔方程是

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \qquad (i = 1, 2) \tag{3-68}$$

和

$$H\Psi_i^* = E_i^*\Psi_i^* \qquad (i = 1, 2) \tag{3-69}$$

式中，E_i 和 E_i^* 分别为基态和激发态的能量。则二聚体体系相应的状态可用一级近似描述：

$$\Psi_{\dim} = \Psi_1 \cdot \Psi_2 \tag{3-70}$$

$$\Psi_{\dim}^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1^*\Psi_2 \pm \Psi_1\Psi_2^*) \tag{3-71}$$

式中，“+”和“−”分别对应激发单态和三重态，它们是完全离域的。整个体系的总哈密顿为

$$H = H_1 + H_2 + H_{12} \tag{3-72}$$

式中，H_{12} 表示两孤立体系间的相互作用算符。

二聚体激发态与基态的能量差为

$$\Delta E_{\dim} = \langle \Psi_{\dim}^* | H | \Psi_{\dim}^* \rangle - \langle \Psi_{\dim} | H | \Psi_{\dim} \rangle \tag{3-73}$$

将式(3-70)、式(3-71) 和式(3-72)代入式(3-73)，并利用式(3-68) 和式(3-69)的结果，得到：

$$\Delta E_{\text{dim}} = \Delta E_{\text{mon}} + \Delta W \pm J \tag{3-74}$$

其中

$$\Delta E_{\text{mon}} = E_i^* - E_i \tag{3-75}$$

$$\Delta W = \langle \Psi_1^* \Psi_2 \mid H_{12} \mid \Psi_1^* \Psi_2 \rangle - \langle \Psi_1 \Psi_2 \mid H_{12} \mid \Psi_1 \Psi_2 \rangle \tag{3-76}$$

$$J = \langle \Psi_1^* \Psi_2 \mid H_{12} \mid \Psi_1 \Psi_2^* \rangle \tag{3-77}$$

这里 J 是激子裂分项,它与间距,取向及跃迁偶极矩有关。吸收光谱的变化有三种可能(图 3.3):

① 如跃迁到较高能态是禁阻的,则谱带红移[图 3.3(a)];

② 如跃迁到较低能态是禁阻的,则谱带蓝移[图 3.3(b)];

③ 如两种跃迁都允许,则谱带裂分[图 3.3(c)]。

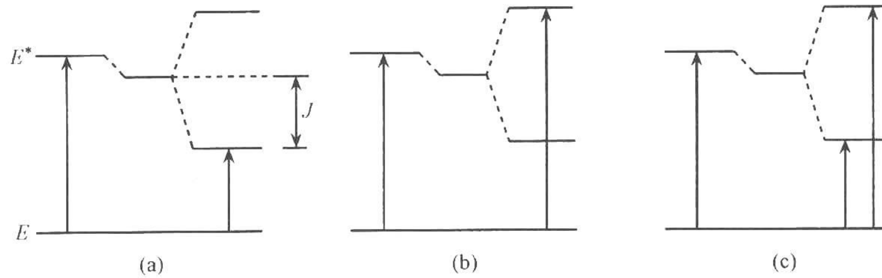


图 3.3 激子对吸收光谱的影响(等同二聚体)

在点偶极近似下,并忽略振动的影响,Kasha[68] 和 Tinoco[70] 导出了 J 的表达式:

$$J = (5.04M^2/R^3)(\cos\alpha - 3\cos\beta_1\cos\beta_2) \tag{3-78}$$

式中,J 的单位是 cm^{-1};M 是偶极强度,以 deb 为单位($1\text{deb} = 3.34 \times 10^{-30}\text{C} \cdot \text{m}$);偶极间距离 R 以 nm 为单位;α 为两偶极间夹角;β 为偶极与两偶极连线间的夹角。

激子态引起的吸收带强度为

$$A_{\pm} = M^2(1 \pm \cos\alpha) \tag{3-79}$$

$$A_+ / A_- = \cot^2(\alpha/2) \tag{3-80}$$

现讨论几种特殊情况:

① 当 $\alpha = \beta_1 = \beta_2 = 0$,即两偶极平行且共线时:

$$J = -10.08M^2/R^3 = |J|_{\max} \tag{3-81}$$

$$A_- = 0 \tag{3-82}$$

说明此时谱线红移 $10.08M^2/R^3$(单位:cm^{-1})。

② 当 $\alpha = 0, \beta_1 = \beta_2 = 90°$,即两偶极平行,但与它们的连线垂直时:

$$J = +5.04M^2/R^3 \tag{3-83}$$

$$A_- = 0 \tag{3-84}$$

说明此时谱线蓝移 $5.04M^2/R^3$(单位:cm^{-1})。

③ 当 $\alpha \approx 90°$,即两偶极接近垂直时:

$$A_+ / A_- = 1 \tag{3-85}$$

说明此时谱线裂分成间距为 $2J = 30.24(M^2/R^3)\cos\beta_1\cos\beta_2$ 的两条。由于 J 是一个小量,所以实际观测到的只是谱线略为变宽些。

激子态的圆二色谱(CD)的旋转强度为

$$C_{\pm} = \pm 1.7 \times 10^{-5} M^2 \nu_0 R \sin\alpha \cos\gamma \tag{3-86}$$

以德拜-玻尔磁子为单位。式中，ν_0 是谱带中心的能量，以 cm^{-1} 为单位；γ 是两偶极连线与两偶极矩矢量叉积定义的平面法线间的夹角。

因为 $C_+ + C_- = 0$，说明激子引起的 CD 谱带是守恒的。所以若激基缔合物的吸收有最大的红移或蓝移，则其 CD 谱为零。一般情况下，表现为在 $\nu_0 + J$ 处有一个 CD 峰，而在 $\nu_0 - J$ 处有一个强度相等，符号相反的峰。由式(3-86)可知，当 $\alpha = 90°$，$\gamma = 0°$ 时，旋转强度最大，这相当于两偶极互相垂直的情况。

激子态的线二色谱(LD)强度为

$$L_{\pm} = (M^2/4)[3(\cos\theta_1 \pm \cos\theta_2)^2 - 2(1 \pm \cos\alpha)] \tag{3-87}$$

式中，θ 为偶极与对称轴间的夹角。当两偶极平行且共线时，而且也平行于对称轴时，即 $\alpha = \theta_1 = \theta_2 = 0°$ 时，$L_+ = 2M^2$，$L_- = 0$，表明 LD 谱与吸收光谱相似。但当两偶极互相垂直，每个偶极又都与对称轴成 45° 角时，也即 $\alpha = 90°$，$\theta_1 = \theta_2 = 45°$ 时，$L_+ = M^2$，$L_- = -M^2/2$ 。说明此时的 LD 谱与吸收光谱不同，LD 谱裂分，正带在 $\nu_0 + J$ 处，强度约为 M^2，而负带在 $\nu_0 - J$ 处，强度约为 $M^2/2$。如对称轴相对二聚体坐标的方向是已知的，则 LD 谱是研究激子相互作用的好方法。

对激子耦合聚集体，数学处理更加复杂。简单说，$\boldsymbol{J}$ 矩阵的结构是：第 i 行、第 j 列的元素 J_{ij} 代表分子 i 和分子 j 间的共振相互作用能。显然 $\boldsymbol{J}$ 矩阵是对称的，它的对角元是差分环境位移，由矩阵的对角化可求得激子的能量和本征向量。

式(3-79)、式(3-86)和式(3-87)的一般形式分别为

$$A_k = M^2 \sum_{i,j=1}^{N} \boldsymbol{M}_i \cdot \boldsymbol{M}_j U_{ik} U_{jk} \tag{3-88}$$

$$C_k = 1.7 \times 10^{-5} M^2 \nu_0 \sum_{i,j=1}^{N} \boldsymbol{R}_{ij} \cdot \boldsymbol{M}_i \times \boldsymbol{M}_j U_{ik} U_{jk} \quad (i > j) \tag{3-89}$$

$$L_k = \left(\frac{M^2}{2}\right) \sum_{i,j=1}^{N} [3(\boldsymbol{M}_i \cdot \boldsymbol{e})(\boldsymbol{M}_j \cdot \boldsymbol{e}) - \boldsymbol{M}_i \cdot \boldsymbol{M}_j] U_{ik} U_{jk} \tag{3-90}$$

在式(3-88)～式(3-90)中，$\boldsymbol{M}_i$ 是第 i 个偶极的方向上的单位向量；$\boldsymbol{R}_{ij}$ 是从偶极 i 到 j 的距离向量；$\boldsymbol{e}$ 是对称轴方向上的单位向量；U_{ik} 是第 k 个激子态的本征向量的第 i 个元素。

(3) 激子转移速率常数。在点偶极近似下，成对激子的相互作用能可表示为[70]

$$V_{\pm} = \pm M\Gamma/\varepsilon R^3 \tag{3-91}$$

式中，M 是跃迁偶极强度(以 deb^2 为单位)；Γ 为取向因子；ε 为介电常数；R 为两激子间距离。

激子转移速率常数为[9]

$$k_{en} = 4\pi \mid V \mid /h = 4\pi M\Gamma/h\varepsilon R^3 \tag{3-92}$$

一般来说，强相互作用的距离比 Förster 临界距离小 5 ～ 10 倍[9]。

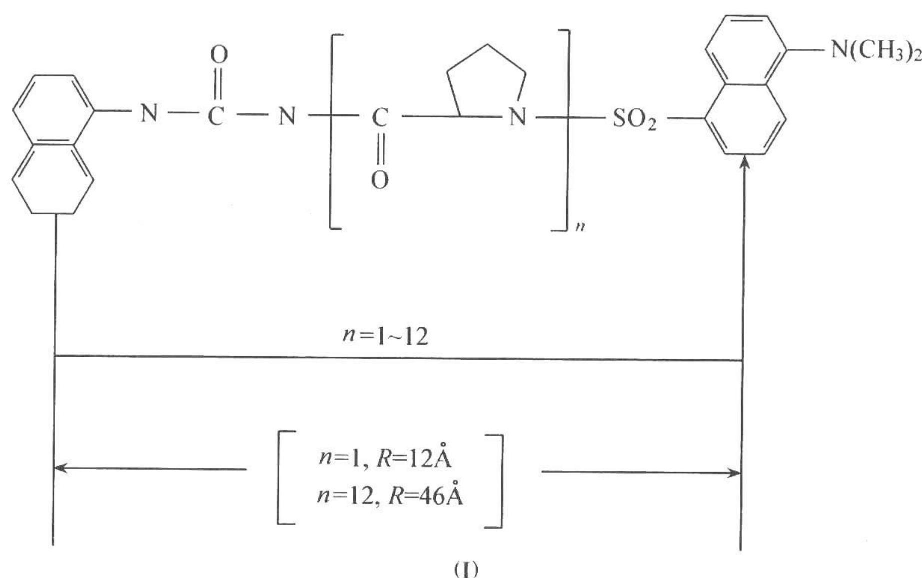
3.1.3 能量转移的典型实例

为加深对能量转移机制的理解，我们在这里给出几个 3.1.2 中讨论的不同机制所引发的能量转移的有代表性的实例。

1. Förster 机制的实例

作为 Förster 机制实验验证的一个重要例子是对一系列聚-L-脯氨酸的齐聚物(**I**) 的能量转移研究[71]，这些化合物中的给体基团是 α-萘磺酰基。

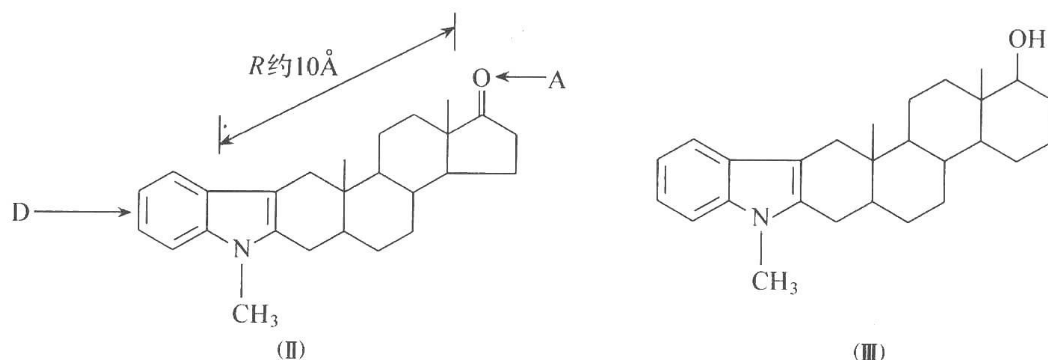
当 $n = 1 \sim 4$ 时，R_{DA} 约为 10～20Å。单态-单态能量转移效率接近 100%；当 $n=12$ 时，效率下降到 15%左右。而 R_{DA} 约为 35Å 时，发生 50%左右的转移，因此说该体系的 Förster 临界距离 R_0 为 35Å。实验观测到的能量转移效率完全遵循 R^{-6} 关系，精确符合 Förster 理论。



(I)

这个例子启示我们，Förster 公式[式(3-27)]可作为从能量转移速率常数测量来确定给体 D 与受体 A 间距离的“光谱尺”，使能量转移研究成为确定大分子结构的一种手段。

Förster 公式还告诉我们，能量转移速率与光谱重叠积分 J 成正比，这在对甾族化合物(Ⅱ)和(Ⅲ)的研究[72]中得到了很好的验证：

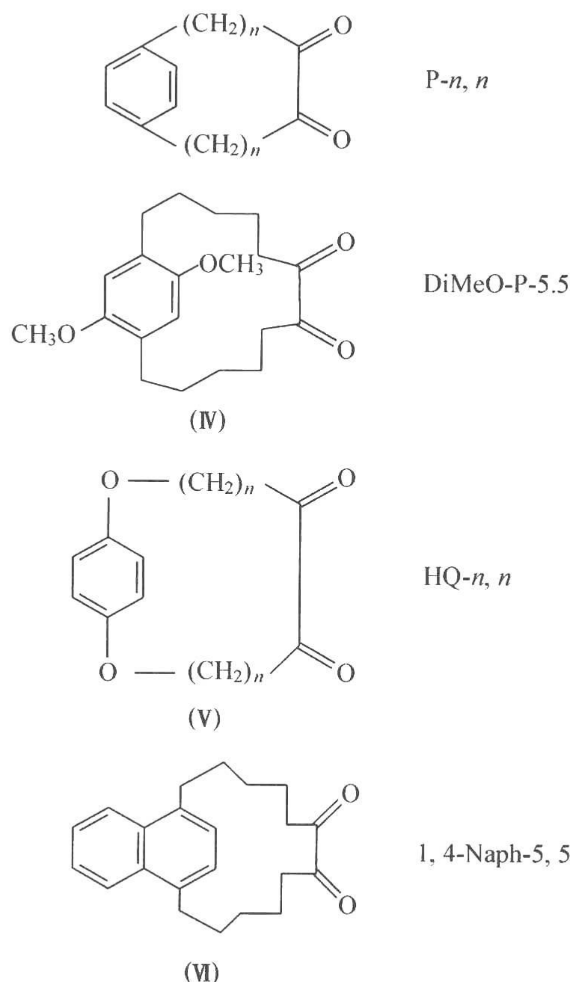


(Ⅱ)　　　　(Ⅲ)

其中能量给体是 N-甲基吲哚部分，能量受体是酮官能团。结构(Ⅱ)的 R_{DA} 约为 10.2Å，实验表明化合物(Ⅱ)的给体部分的发射光谱强烈依赖于溶剂，因而改变溶剂就可使光谱重叠积分发生很大变化。通过对化合物(Ⅱ)的速率常数测定，并与不能进行分子内能量转移的化合物(Ⅲ)比较，证实了能量转移速率正比于光谱重叠积分 J，与 Förster 理论完全一致。

2. 交换机制的实例

Speiser 等[39,40,73~80]系统研究了三类大环 α-双酮化合物(Ⅳ,Ⅴ,Ⅵ)中的能量转移过程:



这三类化合物中,桥和 α-双酮发色团是等同的,而芳香发色团不同。

研究结果表明能量转移效率与温度和结构有关,这说明交换相互作用是造成这些分子中相近的发色团间能量转移的原因。经温度和光谱重叠修正的量子产率 Q' 与发色团间平均距离 $\bar{R}$ 呈指数衰减关系[40,76,77,80]:

$$Q' \equiv (Q/\tau_D\alpha)\exp(-\beta^2/4\gamma) = \exp(-\beta\bar{R}) \tag{3-93}$$

式中,

$$\alpha = \frac{2\pi}{h}KJ_{ex} \tag{3-94}$$

$$\beta = 2/L \tag{3-95}$$

Q 为分子内能量转移的量子产率:

$$Q = 1 - \varphi_D/\varphi_0 \tag{3-96}$$

式中,φ_D 为与温度有关的给体荧光量子产率;φ_0 为 φ_D 外推至 0K 时的值;τ_D 为激发态给体的荧光寿命;γ 是与温度有关的表征发色团间桥的柔性的参数,并有

$$\exp(\beta^2/4\gamma) = 1 + \delta\exp(-\Delta E/RT) \tag{3-97}$$

式中,δ 是分子内能量转移过程所涉及的两种构型的能量转移速率常数之比;ΔE 为能

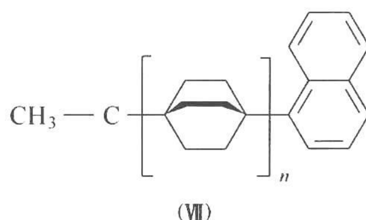
隙[76,77]。当构型变化不大，即 $\gamma \gg 1$ 时，式(3-97)可简化为[80]

$$\gamma^{-1} = (4\delta/\beta^2)\exp(-\Delta E/RT) \tag{3-98}$$

不对称的第Ⅳ类化合物 P-n,m 的研究表明[40]，发色团 D 和 A 的相对取向在能量转移过程中起一定的作用，但上述大多数对称分子中的能量转移过程可用 Dexter 型方程来描述。

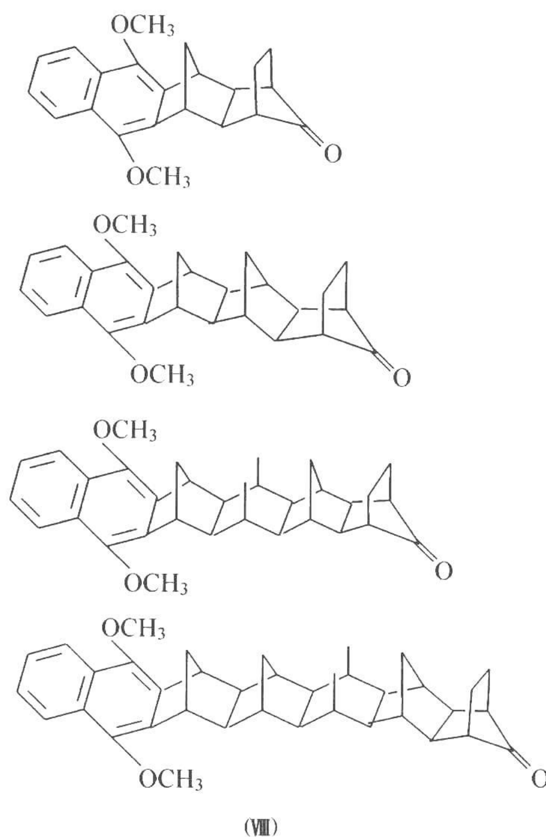
3. 通过键的超交换机制的实例

Zimmermann 等[81]研究了化合物(Ⅶ)中的能量转移，给体发色团与受体发色团连接在刚性桥二环[2.2.2]辛烷上。当 $n=1$，R_{DA} 为 7.5Å，实验测得的产率比 $n=2$，R_{DA} 约为 11.5Å 时的约大 250 倍。实验数据与 Förster 或 Dexter 模型均不相符，证实该体系中能量转移是通过键(5 个 σ 键)的超交换相互作用引起的。



(Ⅶ)

另一个典型的通过键的超交换机制引起的能量转移实例是 Verhoeven 等[82~85]研究的系列化合物(Ⅷ)的单态-单态能量转移，其中给体发色团是二甲氧基萘，受体发色团为羰基，中间的刚性隔离桥是多降冰片基。这两个发色团经过 4～10 个 σ 键，即使在R_{DA}＝11.5Å(10 个 σ 键)时，仍能观测到分子内的能量转移，此时给体与受体间轨道的直接重叠是根本不可能的。测得的速率常数比按 Förster 公式计算的大得多，而且与发色团间键的数目呈指数关系变化。



(Ⅷ)

需要指出的是,通过交换或超交换机制引起的能量转移速率常数均与给体和受体间距离呈指数衰减关系。因此,除了它们的相互作用范围外,从实验上是难以区分的。但一般说,对双发色团分子,如连接给体发色团和受体发色团的桥是刚性的,则通过键的超交换相互作用影响较大。反之,如桥是柔性或是半柔性的,则超交换作用影响较小。

4. 激子转移的实例

典型的强耦合-激子转移机制的例子是许多染料的二聚体,如较浓的劳氏紫或洛丹明水溶液[86~88]中的能量转移。它们的吸收光谱比单体时宽得多,有时出现谱线裂分,峰-峰间距为 $1000cm^{-1}$或更大,与单体的带宽差不多。

最有说服力的例子是在假-异氰和类似染料的浓水溶液中的高分子[89~92],它们的吸收光谱成一尖带,解释为跃迁到高分子激子带的边缘,此带反常的尖锐说明振动激发实质性衰减,这发生在多组分体系中电子离域的情况下。在一些分子晶体较强的吸收峰中,也观测到强耦合,如苝的第一电子跃迁带[93]和蒽的第二电子跃迁带[94]。

一些生物大分子中也存在强耦合引起的激子转移,如藻类天线色素蛋白——隐藻的藻蓝蛋白 PC645[95]、蓝藻的 C-藻蓝蛋白[96]和变藻蓝蛋白[97]中,均由实验和理论证实了激子转移的存在。

以上是四种不同机制所引起的能量转移的典型实例。我们在实际问题的研究中,往往遇到的情况要复杂得多,有时多种机制共存于同一体系中。影响转移机制最重要也是最直观的一个因素是给体与受体间的距离。一般说,长距离转移属于库仑机制,接下来按距离由长至短,能量转移的机制依次是通过键的超交换机制,交换机制和激子机制。但这种距离界限并不是很明确的,所以确定一个体系中的能量转移的机制不是一件简单的事情。要对实验数据进行多因素综合分析,要同时考虑包括给体衰减曲线拟合理论模型,光谱重叠的影响,相关的衰减时间和量子产率行为等。由单一因素来确定机制的做法往往是不可靠的。

3.1.4 能量转移的研究方法

能量转移问题的研究也像其他科学问题的研究一样,可分成实验和理论研究两大类,它们相辅相成,共同促进我们对能量转移这一动力学过程的中心问题的认识。实验是研究的基础,而理论则有助于揭示实验现象的本质,并可作为实验研究的一种补充,提供某些实验无法提供的信息。

1. 能量转移的实验研究方法

1) 稳态光谱法

稳态光谱是能量转移定性研究的重要手段。常用的有:吸收光谱、荧光发射和偏振光谱、线二色及圆二色谱等。

能量转移现象最初就是从荧光敏化实验中发现的[1],能量转移的结果是作为能量给体的发射被作为能量受体的发射所取代,所以说荧光光谱实验是获得能量转移信息的最直观方法之一。

另一种简便而直观的能量转移实验研究手段是荧光偏振光谱,众所周知,随机取向的

分子体系的一般偏振度公式[98]为

$$P = \frac{3\cos^2\theta - 1}{\cos^2\theta + 3} \tag{3-99}$$

式中，θ 是吸收与发射偶极矩间的夹角。由式(3-99)可知，P 值的范围是 $-1/3$ 到 $+1/2$。当吸收与发射偶极矩互相平行时($\theta=0$)，P 值最大(1/2)；而互相垂直时($\theta=90°$)，则最小($-1/3$)。由于发生能量转移的激发分子与获得能量的分子有不同的空间位置，它们的振子轴成一定角度，因而能量转移必与偏振度降低相伴随，偏振度变化是体系中存在能量转移的直观表现。

值得一提的是两发色团均能吸收与发射，并经能量转移而交换激发的体系。Demidov 导出了荧光偏振度的修正公式[99]，对稳定激发：

$$P = \frac{3\cos^2\theta - 1 + 2A}{3 + \cos^2\theta + 4A} \tag{3-100}$$

其中

$$A = \frac{\tau_2^{-1} + k_{21} + (\tau_1^{-1} + k_{12})\alpha\gamma}{\alpha k_{21} + \gamma k_{12}} \tag{3-101}$$

$$a = \sigma_2(\lambda_{ex})/\sigma_1(\lambda_{ex}) \tag{3-102}$$

$$\gamma = \eta_2 f_2(\lambda_{fl})/\eta_1 f_1(\lambda_{fl}) \tag{3-103}$$

式中，τ_i 为孤立发色团的荧光寿命；k_{ij} 为从发色团 i 到 j 的能量转移速率；σ_i 和 f_i 分别为发色团 i 的吸收和荧光光谱；λ_{ex} 和 λ_{fl} 分别为激发和荧光波长；η 为荧光量子产率；θ 为两发色团偶极矩间的夹角。

比较这两种 P 的计算公式[式(3-99) 与式(3-100)]可知，式(3-100)显含能量转移速率参数。而当 $\sigma_2(\lambda_{ex}) = 0$，$\eta_1 = 0$ 时，即当第一个发射团只吸收光，第二个发射团只发射光时，$A = 0$，两式等同。

对含有多个发色团的复合体系，除了要确定体系中是否存在能量转移外，常常还希望具体指定各发色团在能量转移过程中的作用及能量转移的历程。而这时整个体系的稳态光谱往往由于谱线间的重叠而形成无结构的宽谱。如要对这种复合光谱进行分解，解析出属于各发色团的谱带，则要采用解卷积(deconvolution)技术。常用的解卷积方法有两种:镜像法和函数拟合法。

镜像法是根据无耦合发色团的吸收光谱与荧光发射光谱互为镜像的原理，从复合的吸收光谱中逐个减去荧光光谱的镜像来实现谱的分解和归属指认的。Zickendraht-Wendelstadt 等[100]成功地将该方法用于蓝绿藻 Psendanabaena W1173 的 C-藻红蛋白(C-PE)的光谱分析。C-藻红蛋白由 α 和 β 亚基组成，α 亚基中含有两个藻红胆素发色团，而 β 亚基中则有三个藻红胆素发色团。作者先分别对 α 亚基和 β 亚基的吸收光谱用镜像法解卷积，然后再利用得到的结果去拟合 C-PE 的光谱，逐一确定了这五个发色团的光谱及它们在能量转移中的作用。Jung 等[95]则将镜像法用于隐藻的藻蓝蛋白 PC645，不但成功地对从解卷积获得的五个组分作了指认，并从中发现了强相互作用引起的谱带裂分。然而应当指出的是复杂体系中，由于光谱的重叠和能量转移的存在，镜像法并不一定能获得成功的结果。

函数拟合法是另一种更常用的解卷积方法，它是用一组加权的高斯和洛仑兹函数去拟合实测的光谱曲线，从而实现复杂谱的分解和指认。如 Csatorday 等[97]用函数拟合法

分析变藻蓝蛋白(APC)的吸收光谱和圆二色谱，并从圆二色谱中分解出一个负带组分；充分说明体系中强耦合的存在。函数拟合法成败的关键在于究竟应该用多少个组分去拟合。由于发色团所处的环境不同和发色团间的相互作用，光谱含有的组分数与发色团的数目常不一致。如单从数学上讲，组分数越多，可达到的拟合精度也越高，但这并不表明拟合的结果越接近于真实。实际采用的解决办法是所谓最小组分数规则，即在允许的误差范围内，力求用最少个函数去拟合。同样需要指出的是这种方法用于复杂体系时也不易做到完全正确的分解和指认。

稳态光谱方法还可用于揭示能量转移的机制。如 3.1.2 节所述，属于强相互作用的能量转移，在吸收光谱中的反映是谱带的裂分或移动(红移或蓝移)，而在圆二色谱(CD)中则表现为正，负守恒的谱带，属于极弱相互作用机制的能量转移则无此现象。但正如上段所述，对于复杂体系，由于不同发色团的光谱重叠，强相互作用引起的谱线变化不一定是很直观的。有时需通过上述解卷积方法，将谱线解叠后，方能显出这些变化。

2）时间分辨光谱法

时间分辨光谱是定量研究能量转移的重要手段。随着实验技术的不断发展，时间分辨率越来越高，使我们有可能以皮秒(10^{-12}s)，乃至飞秒(10^{-15}s)的速率去跟踪能量转移过程，从而涌现出大量超快速能量转移过程的研究，所采用的主要实验手段是瞬态吸收和时间分辨荧光光谱。这里不打算具体介绍实验方法和综述实验结果，而仅就实验结果的处理与分析中存在的问题提请读者注意。

由于实际采用的激发脉冲不可能是真正的 Dirac δ 函数，因此实验测得的荧光$h(t)$是激发脉冲强度分布函数 $f(t)$和真正的激发态衰减曲线 $g(t)$的卷积：

$$h(t) = \int g(t-\tau)f(\tau)\mathrm{d}\tau = \int g(\tau)f(t-\tau)\mathrm{d}\tau \tag{3-104}$$

为了求得体系真正的衰减函数 $g(t)$，必须进行解卷积处理。从数学上讲，解卷积本是一个已完全解决的问题，但在荧光衰减的实际测量中，由于函数 $h(t)$和 $f(t)$只是在有限个离散的点上是已知的，而且是通过实验装置测定的，因此给解卷积带来严重的数值上的困难。为克服这些困难，发展了许多解卷积的方法。具体的有：线性和非线性最小二乘法[101]、矩方法[102]、Fourier 变换法[103]、Laplace 变换法[104]、调制函数法[105]及指数级数法[106]等。对解卷积后得到的时间分辨荧光光谱数据，通常用一组函数(多数情况下用指数函数)去拟合，以获得有关能量转移过程中的速率参数，即令：

$$f(t) = \sum_{i=1}^{m} a_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \tag{3-105}$$

作为拟合函数。通过使其与实验值 $g(t)$间方差最小的方法确定式(3-105)中参数 a_i 和 τ_i：

$$\Delta = \sum_{j=1}^{n} \sqrt{\left[g_j - \sum_{i=1}^{m} a_i \exp\left(\frac{-t_i}{\tau_i}\right)\right]^2} \tag{3-106}$$

式中，$g_j = g(t = t_j)$。从纯数学的观点看，式(3-106)中 m(组分数)和 n(实验数据点数)值越大，拟合结果越精确，但这同样不表示结果越接近于真实。还需要指出的是：

(1) 这样的拟合结果不是唯一的，也就是说可以人为地用两组完全不同的函数，拟合出同一实际衰减曲线[102]。因此，拟合出的动力学参数并不一定可靠。

(2) 拟合结果的物理意义不明确，不能与实验过程一一对应。这些问题在复杂体系，如生物大分子中尤为严重。

针对这些问题，有人试图用所谓的综合(global)分解法[107]解决。它与上述一般方法不同的是增加了拟合变量，即不是单由一个时间变量 t，而是用时间(t)和波长(λ)两个变量来表示荧光衰减曲线，这时用于确定拟合参数的方差表达式为

$$\Delta = \sum_{k=1}^{l}\sum_{j=1}^{n}\sqrt{\left[g_{kj} - \sum_{i=1}^{m} a_{ki}(\lambda_k)\exp\left(\frac{-t_{ij}}{\tau_i}\right)\right]^2} \tag{3-107}$$

式中，m 表示拟合的函数个数；n 为某波长下所取的不同时刻数；l 为不同的波长数；g_{kj} 则是波长为 λ_k 在 t_j 时刻测得的实验值。指前因子 a_{ki} 随波长而变，但寿命 τ_i 与波长无关。

这种综合分解法本是针对衰减寿命有显著差别，且分子间不发生相互作用的两种或多种有机分子混合物的荧光光谱而提出的。但对于不符合这些条件的体系，如生物大分子中，各类发色团间相互作用不能忽略，则该方法仅相当于增加了拟合的数据点数，拟合结果不易获得本质性的改善。

总的说来，时间分辨光谱实验虽是定量研究能量转移过程的手段，但真正能实现定量的只是那些能量转移过程少，不同过程的速率差别大的简单体系。而对于复杂体系，至多恐怕也只能给出量级的概念，即表明在所研究的体系中有某个量级(如皮秒或飞秒)的能量转移过程存在。

2. 能量转移的理论研究方法

能量转移研究属于动力学研究范畴，它与常规化学反应动力学问题的不同仅仅是能量转移不产生新的化学物质，而只引起微观状态的改变。因此，通常在化学反应动力学研究中采用的理论研究方法，一般也适用于能量转移过程的研究。

众所周知，一个空间均匀的化学体系随时间演化过程有两种数学描述方法。一种叫确定型方法，它把时间演化看作一个连续的，完全可预期的过程，此过程受一组称为反应速率方程的联立常微分方程支配。另一种叫做随机型方法，它把时间演化过程视为一种随机散布过程，该过程受一个称之为主方程的微分-差分方程控制，以下分别介绍之。

1) 确定型方法

确定型方法把参与反应的分子数及反应速率都视为时间 t 的连续函数。现以一个由两种分子组成的简单体系为例来说明方法在能量转移过程研究中的应用。分子 D 将一部分能量以速率 k_D 经无辐射过程向分子 A 转移，另一部分能量则以辐射形式(荧光)发射，速率为 k_F；同样，一部分能量由分子 A 向 D 转移，速率为 k_A，A 的荧光发射速率也设为 k_F，则体系随时间的演化过程可用下列常微分方程组，即反应速率方程组表示：

$$\begin{aligned} -\mathrm{d}[\mathrm{D}] / \mathrm{d}t &= k_D[\mathrm{D}] - k_A[\mathrm{A}] + k_F[\mathrm{D}] \\ -\mathrm{d}[\mathrm{A}] / \mathrm{d}t &= k_A[\mathrm{A}] - k_D[\mathrm{D}] + k_F[\mathrm{A}] \end{aligned} \tag{3-108}$$

式中，[D]和[A]分别表示分子 D 和 A 的浓度。

设 $t=0$ 时，仅 D 分子被激发，即$[\mathrm{D}]_{t=0} = [\mathrm{D}]_0$，$[\mathrm{A}]_{t=0} = 0$，满足此初始条件的微分方程解为

$$\begin{aligned} [\mathrm{D}] &= \{[\mathrm{D}]_0/(k_D + k_A)\}\{k_D\exp[-(k_D + k_A + k_F)t] + k_A\exp(-k_F t)\} \\ [\mathrm{A}] &= \{-[\mathrm{D}]_0/(k_D + k_A)\}\{k_D\exp[-(k_D + k_A + k_F)t] - k_D\exp(-k_F t)\} \end{aligned} \tag{3-109}$$

对于复杂的体系，原则上可用类似的方法求解，但其复杂程度是可想而知的，而且一般不可能得到严格的解析表达式，更多的还要通过计算机进行数值求解。

虽然反应速率微分方程方法对于化学动力学的重要性和实用性是无可否认的，但需要特别注意的是：

(1) 确定型方法明确假定化学反应体系随时间的演化过程是连续的和确定的，但实际上，它既不是一个连续过程，因为分子集居数显然只能以分立的整数变化；而且也不是一个确定的过程，即使我们不顾任何微观体系应遵循的量子力学规律，把分子运动看做受经典力学方程支配，我们也不可能精确地预言未来某个时刻分子的集居数，除非我们能计算体系中全部分子的确切位置和速率。换言之，虽然经典的分子化学反应体系的瞬时行为在体系的全位置-动量相空间中是一个确定的过程，但它在 N 维分子集居数子空间中却不是一个确定的过程。

当然在很多情况下，将化学反应体系随时间的演化过程当作连续的和确定的过程处理，能达到完全可以接受的精度，但这并不等于总可以把它视为理所当然。有时，反应速率方程不能描述分子集居数的涨落，可成为一个严重的缺陷。甚至不能说反应速率方程提供足够精确的分子平均集居数。除极简单的线性体系外，分子平均集居数不满足任何封闭体系的方程。

(2) 从上述最简单的体系所得到的解析表达式[式(3-109)]可以看出，虽然微分方程的解具有若干个指数函数加和的形式，但它们的指数项并不与速率过程一一对应。往往一个指数项代表的是多个速率过程之和。对于复杂体系，一般要用计算机进行数值求解，因此常常会使体系所包含的速率过程“淹没”在复杂的数学处理之中[108]。

(3) 由微分方程得出的解是物理量的系综平均。因此对能量转移过程来说，它难以给出过程的微观动态性质和能量转移的详细历程。

2) 随机型方法

随机型方法把化学反应看作以一定的概率发生的过程，这更符合微观体系应遵循的量子力学规律。随机型方法描述的是分子数随时间的变化而不是确定型方法中的浓度随时间的变化。它假定无限小时间间隔 $\mathrm{d}t$ 内，某特定反应物分子的组合发生 R_u 反应的平均概率为 $C_u\mathrm{d}t$。这也是随机反应常数 C_u 的定义。

建立主方程的关键是定义概率主函数：

$P(X_1, X_2, \cdots, X_N; t)$ = 体积 V 内，t 时刻体系中有 X_1 个 S_1 分子，X_2 个 S_2 分子，…，X_N 个 S_N 分子的概率 (3-110)

该函数提供 t 时刻体系随机态的完全特征。从“主函数”出发，可求得 t 时刻 X_i 的 K 阶矩：

$$X_i^{[K]}(t) = \sum_{X_i=0}^{\infty}\cdots\sum_{X_N=0}^{\infty} X_i^K p(X_1, X_2, \cdots, X_N; t) \quad (i = 1,2,\cdots,N;\ K = 0,1,2,\cdots) \tag{3-111}$$

它给出在 V 内 t 时刻 S_i 类分子平均数的 K 次方。特别有用的是 $K=1$ 和 2 的矩。因为 $X_i^{(1)}(t)$ 和

$$\Delta_i(t) = \{X_i^{(2)}(t) - [X_i^{(1)}(t)]^2\}^{1/2} \tag{3-112}$$

分别表示 V 内 t 时刻 S_i 类分子的平均数和关于这个平均数的均方根涨落。

主方程是函数 $P(X_1,\cdots,X_N;\ t)$随时间演变的方程，可由随机方法的基本假设 $C_u\mathrm{d}t$，用概率论的加法和乘法定律导出。把 $P(X_1,\cdots,X_N;t+\mathrm{d}t)$写成体系在 $t+\mathrm{d}t$ 时刻到达$(X_1,\cdots,X_N)$状态的 $1+M$ 种不同途径的概率之和：

$$P(X_1,\cdots,X_N;\ t+\mathrm{d}t) = P(X_1,\cdots,X_N;\ t)\left[1-\sum_{u=1}^{M}a_u\mathrm{d}t\right]+\sum_{u=1}^{M}B_u\mathrm{d}t \quad (3\text{-}113)$$

这里我们定义 a_u 为

$a_u\mathrm{d}t = C_u\mathrm{d}t \cdot$[状态$(X_1,\cdots,X_N)$，$\mathrm{R}_u$ 分子的不同组合数]

$=V$ 内 t 时刻处于状态$(X_1,\cdots,X_N)$的体系，在$(t,t+\mathrm{d}t)$时间间隔内发生 R_u 反应的概率 (3-114)

$B_u\mathrm{d}t$ 则是体系处于与$(X_1,\cdots,X_N)$状态差一个 R_u 反应的状态，且在时间间隔$(t,t+\mathrm{d}t)$内发生 R_u 反应的概率。

由式(3-113)很容易写出主方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(X_1,\cdots,X_N;t) = \sum_{u=1}^{M}\left[B_u - a_uP(X_1,\cdots,X_N;t)\right] \quad (3\text{-}115)$$

写出体系的主方程并不难，但要求解则完全是另一回事了。主方程能解析求得的情况甚至比确定型方法中能解析求解反应速率方程的情况还少，而且主方程不易在数字计算机上进行数值求解。这是因为它含有 N 个分立变量 $X_1,\cdots,X_N$ 和一个连续变量 t，而反应速率方程中只含一个连续变量 t。所以说，主方程虽然比反应速率方程有更坚实的物理基础，但求解却很困难。

为克服这一困难，Gillespie 提出了名为随机模拟的方法[109]。它在随机型方法的骨架内作精确的数值计算，与主方程方法完全等价，但又不需直接处理主方程。

随机模拟法也以与主方程同样的基本假设 $C_u\mathrm{d}t$ 为基础，对于空间均匀分布的随机体系，这个假设是合理的。要模拟一个化学反应体系随时间变化的过程，就要解决这样两个问题：①下一个反应何时发生？②下一个是什么反应？由于反应的随机性质，所以这两个问题也只能从概率意义上来回答。为此引入反应概率密度函数：

$\mathrm{P}(\tau,u)\mathrm{d}\tau=$在体积 V 内，t 时刻处于$(X_1,X_2,\cdots,X_N)$状态的体系，下一个反应是 R_u，且在无限小的时间间隔$(t+\tau,t+\tau+\mathrm{d}\tau)$内发生反应 R_u 的概率$(0\leqslant t<\infty,u=1,2,\cdots,\mathrm{M})$ (3- 116)

在数学术语中，这是一个连续变量 τ 和分立变量 u 的空间中的概率密度联合函数。注意变量 τ 和 u 的各个数值正是上述两个问题的回答。

在随机模拟方法中，用组合数 h_u 来代替确定型方法中的浓度，它的定义是

$h_u=$ 在状态$(X_1,\cdots,X_N)$时参与 R_u 反应的反应物分子的组合数 (3-117)

如 R_u 是“$\mathrm{S}_1+\mathrm{S}_2 \longrightarrow$产物”型反应时，则 $h_u= X_1X_2$；若是“$\mathrm{S}_1 \longrightarrow$产物”型反应，则 $h_u= X_1$；若为“$2\mathrm{S}_1 \longrightarrow$产物”型反应，则 $h_u= X_1(X_1-1)/2$。这样可得到：

$a_u\mathrm{d}t = C_uh_u\mathrm{d}t =$ 体积 V 内，t 时刻，状态$(X_1,X_2,\cdots,X_N)$的体系中，在$(t,\ t+\mathrm{d}t)$时间间隔内发生 R_u 反应的概率 (3-118)

现将式(3-116)分解为 $P_0(\tau)$和 $a_u\mathrm{d}\tau$ 的乘积：

$$P(\tau,u)\mathrm{d}\tau = P_0(\tau)a_u\mathrm{d}\tau \quad (3\text{-}119)$$

式中，$P_0(\tau)$为$(t,t+\tau)$时间间隔内不发生反应的概率；$a_u\mathrm{d}t$ 为$(t+\tau,\ t+\tau+\mathrm{d}\tau)$时间间隔

内发生反应 R_u 的概率。所以

$$P_0 d\tau' = 1 - \sum_{u=1}^{M} a_u d\tau' \tag{3-120}$$

式中，$\sum_{u=1}^{M} a_u d\tau'$ 表示 $d\tau'$ 时间内各种反应发生的概率之和。由于体系的总概率为1，所以式(3-120)表示处于$(X_1,\cdots,X_N)$状态的体系中无反应发生的概率。根据和概率定则：

$$P_0(\tau' + d\tau') = P_0(\tau') \cdot \left(1 - \sum_{u=1}^{M} a_u d\tau'\right) \tag{3-121}$$

$$\text{所以} \frac{dP_0(\tau')}{P_0(\tau')} = \frac{P_0(\tau' + d\tau') - P_0(\tau')}{P_0(\tau')} = -\sum_{u=1}^{M} a_u d\tau' \tag{3-122}$$

积分式(3-122)得

$$P_0(\tau) = \exp\left(-\sum_{u=1}^{M} a_u \tau\right) \tag{3-123}$$

因为 $a_u = C_u h_u$，所以式(3-123)可改写成：

$$P_0(\tau) = \exp(-a_0 \tau) \tag{3-124}$$

式中，

$$a_0 = \sum_{u=1}^{M} a_u = \sum C_u h_u \tag{3-125}$$

将式(3-124)代入式(3-119)，则有

$$P(\tau, u) = \begin{cases} a_u \exp(-a_0 \tau) & 0 \leqslant \tau < \infty; \quad u = 1,\cdots,M \\ 0 & \text{其他} \end{cases} \tag{3-126}$$

现取两个在(0,1)区间上均匀分布的随机数序列 r_1 和 r_2 以确定 τ 和 u，由式(3-124)和式(3-125)得

$$\tau = (1/a_0)\ln(1/r_1) \tag{3-127}$$

$$\sum_{u=1}^{M-1} a_u < r_2 a_0 \leqslant \sum_{u=1}^{M} a_u \tag{3-128}$$

可以证明，用式(3-127)和式(3-128)确定的反应服从概率分布式(3-126)。式(3-127)表示下一个反应发生的时刻，而式(3-128)则表明下一个发生的是什么反应。这也就说明，至此我们已完成了最初提出的：从概率意义上回答化学反应体系随时间的演化过程中要解决的两个基本问题。

根据上述随机模拟方法的原理，模拟某化学反应体系随时间变化过程的具体步骤是：

(1) 设置初始 $t = 0$ 时刻，输入体系 N 个初始分子集居数$(X_1,\cdots,X_N)$和 M 个随机反应常数$(C_1,\cdots,C_M)$。触发随机数发生器，启动反应器。

(2) 计算并存储 M 个 $a_1 = C_1 h_1,\cdots, a_M = C_M h_M$ 及它们的和 a_0。

(3) 使用在(0,1)区间上均匀分布的随机数发生器产生的两个随机数 r_1 和 r_2，并根据式(3-127)和式(3-128)计算出相应的 τ 和 u。

(4) 将反应时间 t 增加 τ，执行 u 反应，并调整各有关分子的集居数。例如，反应是“$S_1 + S_2 \longrightarrow S_3$”型时，则把两种反应物分子 S_1 和 S_2 的数目各减少1，把产物分子 S_3 的数目增加1。

(5) 把 (4) 的结果作初值返回到 (2)，重复步骤(2)～(4)的过程直至反应物的分子

数变为 0，或反应时间达到某个预定值。

(6) 为得到相应于主方程的各种分子平均数随时间的变化，重复执行步骤(1)～(5)。每次除随机数初值不同外，其他初值都相同。为使模拟结果具有统计意义，需重复执行多次。这也正是该方法费时的主要原因。

随机模拟方法，也叫 Monte Carlo 方法。它与主方程一样是根据假设："无限小时间间隔 dt 内，某特定反应物分子的组合发生 R_u 反应的平均概率为 $C_u dt$"，以严格的数学方法导出的。它充分考虑了确定型方法中忽略的分子集居数在宏观平均值附近的涨落和相干，因而具有更坚实的物理基础。此外，它又不同于大多数数值求解确定型反应速率方程的方法，从不用有限时间步长 Δt 近似无限小时间增量 dt，因而不会出现微分方程数值求解时可能遇到的无伸缩不稳定问题(Stiff)[110]。随机模拟法可方便地应用于任何复杂体系，更重要的是：随机模拟法不但可以提供体系中各组分随时间的演化过程，而且还可以显示出变化的每个具体步骤的特性和实现过程，就像在可直接观察反应步骤的理想实验室中实验一样。

正是由于随机模拟方法这些特点，使它特别适用于复杂体系能量转移过程的研究。如在光合生物的天线系统[111～119]和反应中心[120,121]的能量转移过程研究中，随机模拟方法得到成功的应用，获得了常规实验和其他理论研究方法无法得到的微观动态信息。

3.2 分子激发态电子转移

3.2.1 引言

电子由给体向受体的转移过程称为电子转移，这里指的给体和受体可以是原子、离子、基团或分子。

像 3.1 节中所描述的能量转移一样，电子转移过程广泛存在于天然和人工合成的体系中，无论是气相、固态、溶液，还是表面均可观测到电子转移过程。

电子转移过程一般发生在几埃至几十埃的距离范围内，时间从飞秒(10^{-15} s)到秒[122]。

自水溶液中无机离子的自交换电子转移反应的研究算起，至今已过去了大半个世纪。在这期间有大量研究论文发表，虽研究内容广及物理化、化学、生命科学、微电子学和材料科学等诸多领域，但究其目的可归结为：探索电子转移反应的机制，理解影响电子转移过程的速率的因素，并在此基础上，实现对其的控制和利用。

经半个多世纪的不懈努力，电子转移的研究，无论在理论上，还是在实际应用上都取得了重要进展。今天，我们不仅可以通过电子转移过程的研究来阐明体系的物理、化学性质和反应机制，而且可为无法用常规方法合成的复杂分子提供新的合成路线，并在功能材料的设计与改性，太阳能的利用，环境保护和药物分子设计等高新技术领域中发挥越来越重要的作用。

正是由于电子转移研究的重要理论意义和广泛的应用价值，所以它已成为诸多研究领域的中心课题。

对这一如此广泛的研究领域，在一节的篇幅中，我们只能就电子转移的基本理论和研

究方法作简要的陈述。需进一步深入了解的读者可参见有关的专著[48,49,123~128]和文献。

3.2.2 电子转移的基本理论

1. 电子转移的分类

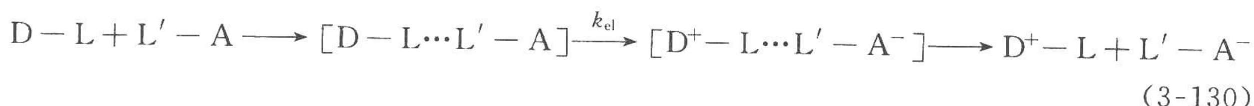
根据电子给体与受体间的成键与否，电子转移可分为：分子内的电子转移和分子间的电子转移。

分子内的电子转移，通常可将分子分成三个部分：电子给体部分(D)，电子受体部分(A)，以及连接给体与受体的桥体部分(B)，即



$$\mathrm{D-B-A} \xrightarrow{k_{el}} \mathrm{D^{+}-B-A^{-}} \tag{3-129}$$

而分子间的电子转移，发生在给体分子与受体分子之间，通常可表示为



$$\mathrm{D-L+L'-A} \longrightarrow [\mathrm{D-L\cdots L'-A}] \xrightarrow{k_{el}} [\mathrm{D^{+}-L\cdots L'-A^{-}}] \longrightarrow \mathrm{D^{+}-L+L'-A^{-}} \tag{3-130}$$

但实际上，分子内的电子转移和分子间的电子转移之间的差别并不十分显著。如我们将式(3-130)中的 L…L′片段看作桥体 B，并将[D—L…L′—A]看成超分子，则分子间的电子转移与分子内电子转移，就十分相似了[50]。这样，若电子转移过程为速率决定步骤，则分子间的电子转移速率常数与分子内的仅相差一个预平衡常数因子[129]。

另外，根据发生电子转移的体系所处的状态，又可将其分为：基态电子转移和激发态电子转移。如果这种激发是由于光照引起的，则称之为光诱导电子转移(PET)。我们用前线轨道来说明它们之间的区别：

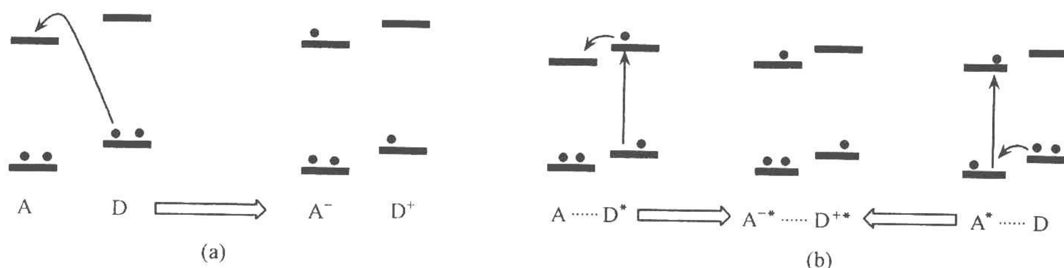


图 3.4 基态电子转移(a)与激发态电子转移(b)的前线轨道表示

由图 3.4 可见，激发态的电子转移比基态的电子转移更易发生。我们从电子转移中的自由能变化(ΔG_0)来进一步说明[130]：

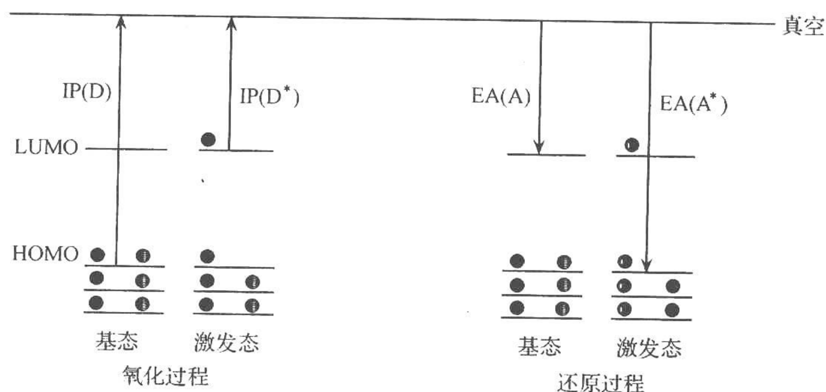


图 3.5 基态和激发态的 IP 和 EA

对气相基态电子转移(图 3.5)：

$$\Delta G_0 = \mathrm{IP(D)} - \mathrm{EA(A)} \tag{3-131}$$

这里 IP(D)是电子给体的电离势,EA(A)是电子受体的电子亲和势。

对激发态的电子转移,分为两种情况,当电子给体受激发时有

$$\begin{aligned}\Delta G_0 &= \mathrm{IP(D^*)} - \mathrm{EA(A)} \\ &= \mathrm{IP(D)} - E(\mathrm{D^*}) - \mathrm{EA(A)}\end{aligned} \tag{3-132}$$

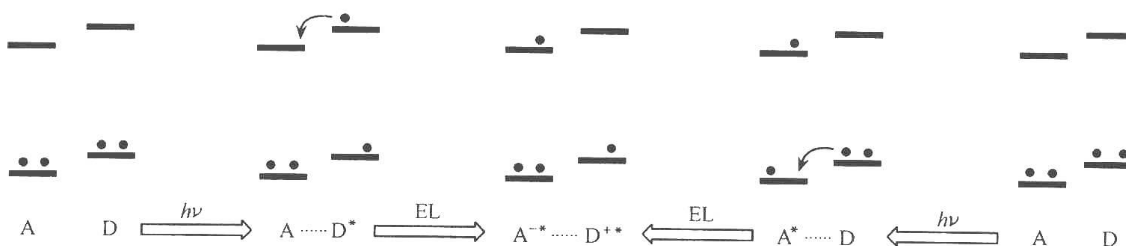
当激发电子受体时有

$$\begin{aligned}\Delta G_0 &= \mathrm{IP(D)} - \mathrm{EA(A^*)} \\ &= \mathrm{IP(D)} - \mathrm{EA(A)} - E(\mathrm{A^*})\end{aligned} \tag{3-133}$$

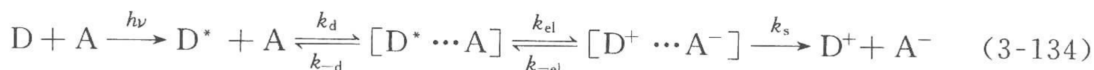
比较这三个表达式,显而易见,激发态电子转移的自由能变化比基态电子转移的自由能变化更易成为负值,所以也更易进行。

在溶液中,IP 和 EA 可用氧化还原电势来计算,还应加上溶剂的作用能。但激发态电子转移与基态电子转移的自由能变化的差别是类似的,也即前者 ΔG_0 更易成为负值,电子转移也更易进行。

本书关注的是与光化学有关的课题,因此我们在本节主要讨论的是光诱导电子转移。就光诱导电子转移而言,还可细分为两种情况。一是由激发态失活导致的电子转移,即在电子给体或受体被激发后,由 D* 或 A* 的去激化导致电子从 D 向 A 转移,这是一个两步过程,可用前线轨道图表示：



在光诱导电子转移中,被激发分子和基态分子经扩散形成相遇复合物,并经多次碰撞发生电子转移或从笼中扩散[128,131]。这一系列事件可表示为(假定电子给体 D 被激发)：



$$\mathrm{D} + \mathrm{A} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{D^*} + \mathrm{A} \underset{k_{-\mathrm{d}}}{\overset{k_\mathrm{d}}{\rightleftharpoons}} [\mathrm{D^*} \cdots \mathrm{A}] \underset{k_{-\mathrm{el}}}{\overset{k_\mathrm{el}}{\rightleftharpoons}} [\mathrm{D^+} \cdots \mathrm{A^-}] \xrightarrow{k_\mathrm{s}} \mathrm{D^+} + \mathrm{A^-} \tag{3-134}$$

式中,k_d 和 $k_{-\mathrm{d}}$为扩散速率常数;k_el和 $k_{-\mathrm{el}}$为正逆电子转移速率常数;k_s 为返回基态的反应速率常数。为简便起见,这里已忽略了离子解离,三重态重组和化学反应等的速率常数。

在稳态近似下,可得到通过电子转移猝灭的双分子速率常数：

$$k_\mathrm{q} = \frac{k_\mathrm{d}}{1 + \dfrac{k_{-\mathrm{d}}}{k_\mathrm{el}} + \dfrac{k_{-\mathrm{d}} k_{-\mathrm{el}}}{k_\mathrm{s} k_\mathrm{el}}} \tag{3-135}$$

如 $k_\mathrm{el} \gg k_{-\mathrm{el}}$,即电子转移反应可能是放热的,则式(3-135)可简化为

$$k_\mathrm{q} \approx \frac{k_\mathrm{d} k_\mathrm{el}}{k_{-\mathrm{d}} + k_\mathrm{el}} \tag{3-136}$$

用进一步假定,我们可定义两个有用的动力学区。如 $k_\mathrm{el} \ll k_{-\mathrm{d}}$,即电子转移是该反应的速率决定步骤,则有

$$k_q \approx \frac{k_d}{k_{-d}} k_{el} = K_d k_{el} \tag{3-137}$$

式中，K_d 是形成相遇复合物的平衡常数：

$$K_d = k_d / k_{-d} \tag{3-138}$$

这个区域中，k_{el}可由 Stern-Volmer 实验测得的 k_q 来估算。

在第二个区域中，$k_{el} \gg k_{-d}$，则有

$$k_q \approx k_d$$

在这种情况下，实验观测不到任何有关 k_{el}的信息，反应由扩散动力学控制，称之为扩散控制的反应。

电子转移的活化速率常数 k_a 定义为

$$k_a = K_d k_{el} \tag{3-139}$$

将式(3-139)代入式(3-136)得

$$1/k_q = 1/k_d + 1/k_a \tag{3-140}$$

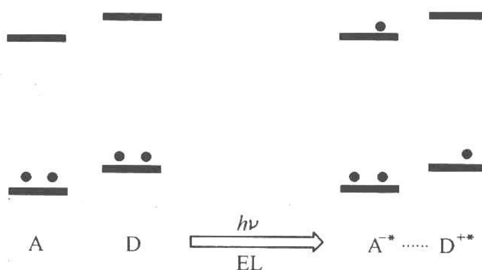
通过 Stern-Volmer 实验得到 k_q 后，由式(3-140)可算出 k_a，其中 k_d 值可用经典的 Smoluchowski 理论的各种改型[132]或非平衡统计热力学理论[133]计算得出。

另一类是光激发直接导致电子转移，这是一个一步过程：



$$D + A \xrightarrow[k_{el}]{h\nu} D^+ + A^- \tag{3-141}$$

即在吸收光子的同时发生电子转移，没有给体或受体的局域激发，用前线轨道图表示为



电子转移还可根据反应物态与产物态之间的电子耦合作用的大小来区分[49]，通常我们用一个称之为电子转移矩阵元 V_{rp}来表征这种耦合作用的大小，它定义为反应物和产物势能面避免交叉处的能级裂分的一半[图 3.6(a)]。当 $V_{rp} \gg kT$ 时，电子从反应物态到产物态的概率接近于 1，称之为绝热电子转移；而当 $V_{rp} \ll kT$ 时，电子从反应物态到产物态的概率接近于零，称之为透热电子转移；介于这两种极限情况之间的电子转移叫做非绝热电子转移。

当然对电子转移来说还有多种别的分类方法，如均相与非均相电子转移，单电子转移与多电子转移，气相、溶液、固体和表面的电子转移等。

2. 电子转移反应动力学理论模型

理论往往是对实际问题作一定的近似后导出的，所以采用不同的近似就得出不同的理论模型，当然他们的适用范围也就不同。就电子转移反应而言，目前主要有三种动力学理论模型，即经典模型、量子力学模型和半经典模型。

1）经典模型

电子转移动力学的经典模型主要是由 Marcus[134,135] 和 Hush[136,137] 等在 20 世纪 50 年代后期创立的，常称为 Marcus 理论。Marcus 从活化复合物出发，对溶剂采用连续的介电模型，考虑了介质的非平衡极化，并借助 Eyring 的过渡态理论，导出了电子转移过程的速率常数的阿仑尼乌斯表达式[138]：

$$k_{el} = \nu_{eff}\kappa_{el}\Gamma_n \exp(-\Delta G^* / kT) \tag{3-142}$$

式中，ν_{eff}为电子沿反应坐标的有效振动频率；κ_{el}为电子转移因子；Γ_n 为核的隧道效应因子；ΔG^* 是反应活化自由能；k 为玻尔兹曼常量；T 为热力学温度。

在经典模型中，Marcus 假定[139~141]：

（1）跃迁时能量守恒，即反应物和产物的活化态能量相等。

（2）跃迁遵循 Franck-Condon 原理。

（3）V_{rp}足够大，反应绝热进行，即在过渡态处，由反应物态跃迁到产物态的概率为 1（$\kappa_{el}=1$）。

（4）不考虑核隧道效应的影响，将核运动作为经典粒子运动处理，即 $\Gamma_n=1$。

在这些假设下，式(3-142)可简化为

$$k_{el} = \nu_{eff} \exp(-\Delta G^* / kT) \tag{3-143}$$

Marcus 还引入了“总体反应坐标”的概念[140]，将体系的坐标（3N－6 维）与溶剂的坐标一起简化为一维坐标，从而使体系的势能曲面简化为势能曲线。在谐振势的近似下，势能曲线呈抛物线形。反应物和产物在其平衡构型达到各自的能量最低值，这就是所谓的电子转移双势阱模型[138,142]（图 3.6）。它是在势能面水平上研究电子转移的基本图像，也是获取有关电子转移反应信息的可靠而有效的途径。

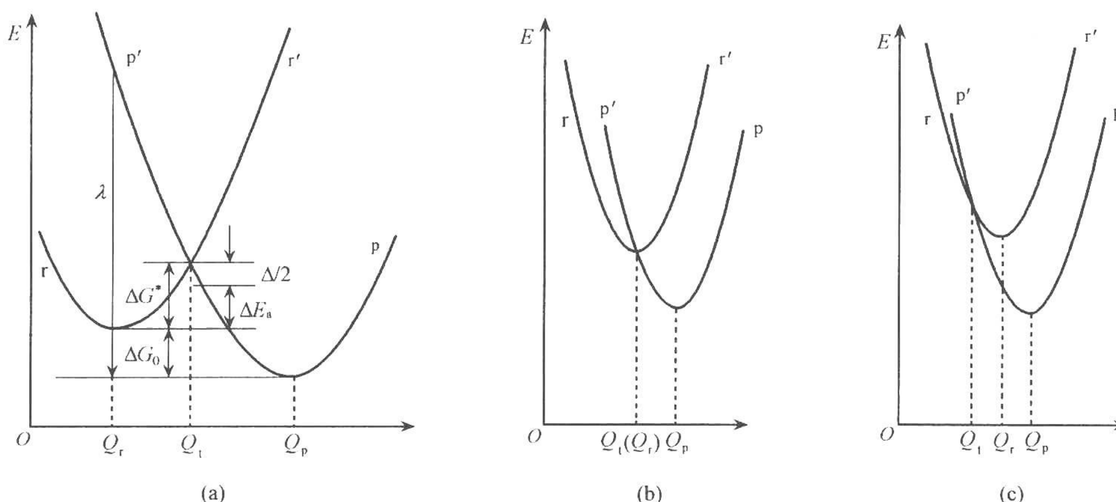


图 3.6　电子转移双势阱模型

（a）正常区；（b）无能垒区；（c）反转区

图中 Q_r、Q_t 和 Q_p 分别是反应物、过渡态和产物平衡构型的反应坐标；ΔG_0 为电子转移反应的标准吉布斯自由能变；ΔG^* 为电子转移反应的活化自由能；λ 为电子转移反应的重组能，它等于反应物 Franck-Condon 垂直跃迁能与标准吉布斯自由能变的绝对值之和；Δ 为反应物和产物势能面避免交叉处的能级裂分；ΔE_a 为电子转移反应的表观活化能。

根据 ΔG_0 与 λ 的相对大小，有如图 3.6 所示的三种情况：

① 正常区，$|\Delta G_0| < \lambda$，与一般化学反应类似，ΔG_0 越负，反应驱动力越大，反应速率

越快；

② 无能垒区，$|\Delta G_0| = \lambda$，反应速率达到最大值；

③ 反转区，$|\Delta G_0| > \lambda$，与一般化学反应不同，ΔG_0 越负，反应驱动力越大，反应速率反而越慢。

当我们将体系的活化自由能变 ΔG^*，用重组能 λ 和标准吉布斯自由能变 ΔG_0 表示时，这些结果是十分显然的。从图 3.6(a)可见，在 Q_t 处：

$$E_r(Q_t) = f(Q_t - Q_r)^2/2 + E_r(Q_r) \tag{3-144}$$

$$E_p(Q_t) = f(Q_t - Q_p)^2/2 + E_r(Q_r) + \Delta G_0 \tag{3-145}$$

$$\lambda = E_r(Q_p) - E_r(Q_r) = f(Q_p - Q_r)^2/2 \tag{3-146}$$

式中，f 为平均力常数。由于在 Q_t 处，反应物与产物能量相等，即 $E_r(Q_t) = E_p(Q_t)$。根据这些关系式，就可以得到

$$\Delta G^* = E_r(Q_t) - E_r(Q_r) = f(Q_t - Q_r)^2/2 = (\lambda + \Delta G_0)^2/4\lambda \tag{3-147}$$

而在谐振势近似下，有效振动频率为

$$\nu_{\mathrm{eff}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{f/\mu} \tag{3-148}$$

式中，μ 为体系的约化质量，将式(3-147)与式(3-148)代入式(3-143)得到

$$k_{\mathrm{el}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{f/\mu}\,\exp\left[-\frac{(\lambda + \Delta G_0)^2}{4\lambda kT}\right] \tag{3-149}$$

这就是著名的电子转移反应速率常数的经典 Marcus 公式(由于 Marcus 对电子反应研究的杰出贡献，而荣获 1992 年诺贝尔化学奖)。这个数学表达式清晰地预示了电子转移反应反转区的存在，但直至 1984 年才由 Miller 等首次从实验得到证实[143]。他们对一系列电子给体(联苯)和桥(甾族化合物骨架)相同，但电子受体不同的“给体-桥-受体”型化合物用闪光光解方法测定电子转移速率常数，得到了如图 3.7 所示的结果。

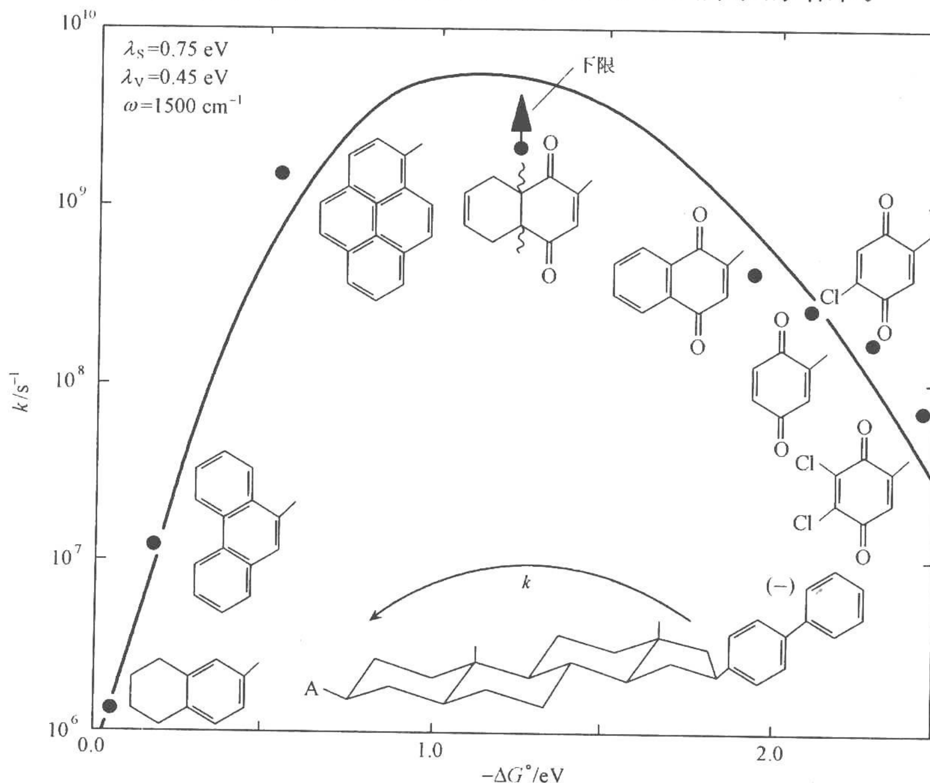


图 3.7 Marcus 理论的实验验证(引自文献[143])

由上可知，经典 Marcus 模型未考虑量子隧道效应，因而它不适用于低温高频（$h\nu \gg kT$）和高温低频（$h\nu \ll kT$）的情况。

2）量子力学模型[144~151]

当电子耦合作用小（即非绝热电子转移），或者当核隧道效应重要时，电子转移反应的动力学研究必须采用量子力学模型。正是由于电子耦合作用小，因此我们可以将它视为对体系的一种微扰，采用量子力学的微扰理论来处理。由量子力学理论我们知道[20]，微扰理论有两类：一是定态微扰，即微扰引起未扰动体系的运动状态的改变，但只有当微扰不显含时间时，才能用此理论；二是微扰引起跃迁，即研究未微扰体系的一个定态在微扰作用下随时间的变化。动力学问题属于与时间有关的问题，因此需用微扰引起跃迁理论。

我们从含时间的薛定谔方程出发[152]：

$$i\hbar\left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}\right) = H\Psi \tag{3-150}$$

将哈密顿算符写成：

$$H = H_0 + \lambda V \tag{3-151}$$

式中，V 为对体系的微扰；λ 为微扰参数。未微扰体系的本征函数 Ψ_n^0 满足方程

$$i\hbar\left(\frac{\partial \Psi_n^0}{\partial t}\right) = H_0 \Psi_n^0 \tag{3-152}$$

并有

$$\Psi_n^0 = \Psi_n \exp(-iE_n t/\hbar) \tag{3-153}$$

其中

$$H_0 \Psi_n = E_n \Psi_n \tag{3-154}$$

为求解方程(3-150)，我们将波函数 Ψ 用未微扰函数基组 Ψ_n^0 展开：

$$\Psi = \sum_n C_n(t) \Psi_n^0 \tag{3-155}$$

将式(3-155)代入式(3-150)得

$$i\hbar\left(\frac{\partial C_n}{\partial t}\right) = \lambda \sum_m C_m \langle \Psi_n^0 \mid V \mid \Psi_m^0 \rangle \tag{3-156}$$

根据微扰理论方法，我们设

$$C_n = C_n^{(0)} + \lambda C_n^{(1)} + \lambda^2 C_n^{(2)} + \cdots \tag{3-157}$$

将式(3-157)代入式(3-156)，使对应的 λ^n 的系数相等，则有

$$\frac{dC_n^{(0)}}{dt} = 0 \tag{3-158}$$

$$i\hbar \frac{dC_n^{(1)}}{dt} = \sum_m C_m^{(0)} \langle \Psi_n^0 \mid V \mid \Psi_m^0 \rangle \tag{3-159}$$

$$i\hbar \frac{dC_n^{(2)}}{dt} = \sum_m C_m^{(1)} \langle \Psi_n^0 \mid V \mid \Psi_m^0 \rangle \tag{3-160}$$

$$i\hbar \frac{dC_n^{(3)}}{dt} = \sum_m C_m^{(2)} \langle \Psi_n^0 \mid V \mid \Psi_m^0 \rangle \tag{3-161}$$

$$\cdots$$

这表明我们通过方程(3-157)，将有关系数 C_n 的联立微分方程组(3-156)变成了若干个独立的微分方程(3-158)～方程(3-161)……可逐一求解。

求解零阶方程(3-158),我们需要一个初始条件,设体系开始时处于 k 态,则:

$$C_k^{(0)} = 1, \quad C_m^{(0)} = 0 \quad (m \neq k) \tag{3-162}$$

将式(3-162)代入式(3-159)得

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}C_n^{(1)}}{\mathrm{d}t} = \langle \Psi_n^0 \mid V \mid \Psi_k^0 \rangle \tag{3-163}$$

若 V 与时间无关,则对式(3-163)积分并利用式(3-153)可得

$$C_n^{(1)} = (V_{nk}/\hbar\omega_{nk})(1 - \mathrm{e}^{it\omega_{nk}}) \tag{3-164}$$

式中,$\omega_{nk} = (E_n - E_k)/\hbar$,关于 $C_n^{(2)}$ 和 $C_n^{(3)}$ 等的表达式也可以类似方法得到。

我们关注的是一级近似的结果,对 $k \to n$ 跃迁的概率为

$$| C_n^{(1)} |^2 = [| V_{nk} |^2/(\hbar\omega_{nk})^2](2 - 2\cos\omega_{nk} t) \tag{3-165}$$

利用 Dirac δ 函数的极限表达式

$$\delta(\omega_{nk}) = \frac{1}{\pi} \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \frac{1 - \cos\omega_{nk} t}{\omega_{nk}^2} \tag{3-166}$$

并注意 $\delta(ax) = (1/a)\delta(x)$,可将(3-165)式改写成:

$$| C_n^{(1)} |^2 = \frac{2\pi t}{\hbar^2} | V_{nk} |^2 \delta(\omega_{nk}) = \frac{2\pi t}{\hbar} | V_{nk} |^2 \delta(E_n - E_k) \tag{3-167}$$

于是单位时间由 $k \to n$ 跃迁的概率是

$$W_{k \to n}^{(1)} = \frac{| C_n^{(1)} |^2}{t} = \frac{\mathrm{d} | C_n^{(1)} |^2}{\mathrm{d}t} = \frac{2\pi}{\hbar^2} | V_{nk} |^2 \delta(\omega_{nk}) = \frac{2\pi}{\hbar} | V_{nk} |^2 \delta(E_n - E_k) \tag{3-168}$$

一般来说,我们观测到的不是跃迁到某一个能级的概率,而且跃迁到所有能级的概率,所以要对状态 n 求和,得

$$W_k^{(1)} = \sum_n W_{k \to n}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n | V_{nk} |^2 \delta(E_n - E_k) \tag{3-169}$$

或平均速率常数为

$$W^{(1)} = \sum_k P_k W_k^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n \sum_k P_k | V_{nk} |^2 \delta(E_n - E_k) \tag{3-170}$$

式中,P_k 为始态 k 的权因子。对热体系,P_k 是玻尔兹曼分布,而对孤立体系,P_k 代表微正则分布。

当涉及的状态不是分立的,而是连续的时,就得将式(3-169)和式(3-170)中求和号改用积分代替,即

$$\sum_n \to \int \rho(E) \mathrm{d}E$$

式中,$\rho(E)$ 为状态密度。

式(3-168)至式(3-170)是费米黄金规则的三种表达式,由以上推导可知,它们是与时间有关的一级微扰理论导出的结果,因而具有普遍意义。

电子转移反应的量子力学模型就是建立在费米黄金规则基础上的。关键是在这样的体系中,费米黄金规则中的微扰算符 V 对应的是什么?在 Born-Oppenheimer 近似[19]下,体系的哈密顿可表示为

$$H(q,Q) = H(q,Q) + T(Q) \tag{3-171}$$

式中,$H(q,Q)$ 为电子哈密顿算符;$T(Q)$ 为核动能算符;q 为电子坐标;Q 为核坐标。体系

的波函数可表示为[145,153]

$$\Psi(q,Q,t) = \sum_i \Phi_i(q,Q,t)\chi_i(Q,t) \tag{3-172}$$

式中，Φ_i 为电子波函数；χ_i 为核波函数。

在电子转移反应理论中，一般只考虑反应物始态和产物终态两个电子态。与其他电子态的耦合被忽略，即所谓的两态模型。这样，式(3-172)中的求和，实际只取两项[153]：

$$\Psi(q,Q,t) = \Phi_r(q,Q)\chi_r(Q,t) + \Phi_p(q,Q)\chi_p(Q,t) \tag{3-173}$$

在假定电子波函数是正交归一的条件下(这个条件是容易满足的，因为对于非正交函数，我们可以用简单的数学处理，使其正交归一化)，体系的含时薛定谔方程为[154~155]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(q,Q,t) = [H(q,Q) + T(Q)]\Psi(q,Q,t) \tag{3-174}$$

将式(3-173)代入式(3-174)得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\chi_\alpha(Q,t) = [H_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\alpha} + T(Q)]\chi_\alpha(Q,t) + [H_{\alpha\beta} + T_{\alpha\beta}]\chi_\beta(Q,t) \tag{3-175}$$

式中，$\alpha \neq \beta$，$(\alpha,\ \beta)=(r,\ p)$

$$H_{\alpha\alpha} = \langle \Phi_\alpha(q,Q) \mid H(q,Q) \mid \Phi_\alpha(q,Q) \rangle \tag{3-176}$$

$$H_{\alpha\beta} = \langle \Phi_\alpha(q,Q) \mid H(q,Q) \mid \Phi_\beta(q,Q) \rangle \tag{3-177}$$

$$T_{\alpha\alpha} = \langle \Phi_\alpha(q,Q) \left| -\sum_Q \frac{\hbar^2}{2M_Q}\nabla_Q^2 \right| \Phi_\alpha(q,Q) \rangle + \langle \Phi_\alpha(q,Q) \left| -\sum_Q \frac{\hbar^2}{M_Q}\nabla_Q \right| \Phi_\alpha(q,Q) \rangle \cdot \nabla_Q \tag{3-178}$$

$$T_{\alpha\beta} = \langle \Phi_\alpha(q,Q) \left| -\sum_Q \frac{\hbar^2}{2M_Q}\nabla_Q^2 \right| \Phi_\beta(q,Q) \rangle + \langle \Phi_\alpha(q,Q) \left| -\sum_Q \frac{\hbar^2}{M_Q}\nabla_Q \right| \Phi_\beta(q,Q) \rangle \cdot \nabla_Q \tag{3-179}$$

式中，M_Q 是与第 Q 个坐标相关的有效质量。核波函数 $\chi_\alpha(Q,t)$ 可展开成：

$$\chi_\alpha(Q,t) = \sum_\nu C_{\alpha\nu}(t)\chi_{\alpha\nu}^0(Q)\exp(-itE_{\alpha\nu}/\hbar) \tag{3-180}$$

式中，$\chi_{\alpha\nu}^0$ 和 $E_{\alpha\nu}$ 满足：

$$E_{\alpha\nu}\chi_{\alpha\nu}^0(Q) = [H_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\alpha} + T(Q)]\chi_{\alpha\nu}^0(Q) \tag{3-181}$$

式(3-175)右边第二项决定电子转移反应能否发生。通常称 $H_{\alpha\beta}$ 为电子态 Φ_α 和 Φ_β 间的电子耦合矩阵元，$T_{\alpha\alpha}$ 和 $T_{\alpha\beta}$ 有多种名称，如核耦合项，非绝热算符项或 Born-Oppenheimer 近似失效算符项等[122]。

在电子转移反应中使用的电子波函数有两类：一类是使电子哈密顿非对角化的，通常称为透热电子态；另一类是使电子哈密顿对角化的，称为绝热电子态，相应于以透热电子态和绝热电子态作为基函数的表象分别称为透热表象和绝热表象[123]。

在透热表象中，由于透热电子波函数随核坐标 Q 的变化小[153~154]，所以方程(3-175)中的 $T_{\alpha\alpha}$ 和 $T_{\alpha\beta}$ 项可忽略，简化后的方程为

$$i\hbar\dot{\chi}_\alpha(Q,t) = [H_{\alpha\alpha} + T(Q)]\chi_\alpha(Q,t) + H_{\alpha\beta}\chi_\beta(Q,t) \tag{3-182}$$

式中，$\alpha\neq\beta$，$\alpha,\ \beta = \mathrm{r},\ \mathrm{p}$。在透热表象中，电子转移过程实质上是

$$\Phi_\mathrm{r}(q,Q_\mathrm{r}^0) \rightarrow \Phi_\mathrm{p}(q,Q_\mathrm{p}^0)$$

的跃迁，其中 Q_r^0 和 Q_p^0 分别表示相遇复合物中反应物和产物的平衡构型。

在绝热表象中，由于 $H_{\alpha\beta}=0$，所以方程(3-175)可简化为

$$i\hbar\dot{\chi}_\alpha(Q,t)=[H_{\alpha\alpha}+T_{\alpha\alpha}+T(Q)]\chi_\alpha(Q,t)+T_{\alpha\beta}\chi_\beta(Q,t) \tag{3-183}$$

式中，$\alpha\neq\beta,\alpha,\beta=1,2$。由式(3-183)可知，这时引起状态间混合的是核动能算符。在绝热表象中，电子转移反应实质上是

$$\Phi_1(q,Q_r^0)\rightarrow\Phi_1(q,Q_p^0)\quad（正常区）$$

的跃迁，或

$$\Phi_1(q,Q_r^0)\rightarrow\Phi_2(q,Q_p^0)\quad（反常区）$$

的跃迁。

根据式(3-170)和式(3-180)，并假定反应物振动态满足玻尔兹曼分布，则电子转移速率常数 k_{el} 的表达式为

$$k_{el}=\frac{2\pi}{\hbar}\frac{1}{Z}\sum_w\sum_v\exp\left(-\frac{E_{rv}}{kT}\right)|\langle\chi_{rv}^0\langle\Phi_r\mid H\mid\Phi_p\rangle\chi_{pw}^0\rangle|^2\delta(E_{rv}-E_{pw}) \tag{3-184}$$

式中，Z 为反应物的振动配分函数。

再根据 Franck-Condon 近似，就得到电子转移反应速率常数的量子力学表达式[145,149,153,156]：

$$k_{el}=\frac{2\pi}{\hbar}\frac{V_{rp}^2}{Z}\sum_w\sum_v\exp\left(-\frac{E_{rv}}{kT}\right)|\langle\chi_{rv}^0\mid\chi_{pw}^0\rangle|^2\delta(E_{rv}-E_{pw}) \tag{3-185}$$

或简写成：

$$k_{el}=\frac{2\pi}{\hbar}V_{rp}^2\{\text{FCWD}\} \tag{3-186}$$

式中，{FCWD}称为状态密度加权的 Franck-Condon 因子，并有

$$\{\text{FCWD}\}=\frac{1}{Z}\sum_w\sum_v|\langle\chi_{rv}^0\mid\chi_{pw}^0\rangle|^2\delta(E_{rv}-E_{pw})\exp(-E_{rv}/kT) \tag{3-187}$$

3）半经典模型[137,153,154,157~159]

由式(3-142)可知，前述经典模型[式(3-149)]适用于 $\kappa_{el}=1,\Gamma_n=1$ 的情况，而量子力学模型[式(3-186)]原则上适用于所有情况。但实际由于计算上的困难，它通常只用于低温高频，即 $h\nu\gg kT$ 的情况。适用于电子转移因子 $\kappa_{el}<1$ 的所谓非绝热电子转移反应的动力学理论，称之为半经典模型。半经典模型分两种情况考虑，一是在过渡态理论框架内，考虑两个透能势能面交叉处的非绝热跃迁，但忽略核的隧道效应对电子转移速率常数的影响，也就是 $\kappa_{el}<1,\Gamma_n=1$ 的情况；另一类是考虑核隧道效应时对速率常数的影响，即 $\Gamma_n\neq1$ 的情况。

对前一种情况，要利用非绝热分子反应动力学经典轨迹方程的 Landau-Zener 模型[153,160~163]，它的基本假设是：

(1) 体系只有一个反应坐标 R；

(2) 只考虑相互作用最强的两个电子态的耦合；

(3) 体系在非绝热耦合区的运动速度 $\dot{R}$ 保持不变；

(4) 体系电子哈密顿算符在透热表象中的矩阵表示是

$$\begin{pmatrix}H_{11} & H_{12}\\ H_{21} & H_{22}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}E_t+|s_1-s_2|(R-R_t)/2 & A\\ A & E_t-|s_1-s_2|(R-R_t)/2\end{pmatrix} \tag{3-188}$$

式中，s_1 和 s_2 分别为反应物势能面与产物势能面在交叉处的斜率；R_t 和 E_t 分别为两透热势能面交叉处的坐标和能量；A 为常数。

在 Landau-Zener 模型下，电子转移因子为[130,139,153]

$$\kappa_{el} = 2P/(1+P) \tag{3-189}$$

它表示在交叉区从反应物态跃迁到产物态的总概率，而式中的 P 是单通道上的跃迁概率。并有

$$P = 1 - \exp[-4\pi^2 V_{rp}^2/(hv \mid s_1 - s_2 \mid)] \tag{3-190}$$

式中，v 为电子运动平均速度。在谐振势近似下，反应物势能面与产物势能面有相同的力常数 f，则有

$$\mid s_1 - s_2 \mid = (2\lambda f)^{1/2} \tag{3-191}$$

v 取统计平均值为

$$v = (2kT/\pi\mu)^{1/2} \tag{3-192}$$

在弱耦合的情况下，即 V_{rp} 足够小，式(3-190)可简化为

$$P \approx 4\pi^2 V_{rp}^2/(hv \mid s_1 - s_2 \mid) \tag{3-193}$$

将式(3-191)、式(3-192)代入式(3-193)，并利用式(3-148)得

$$P = \pi^{3/2} V_{rp}^2/h\nu_{eff}(kT\lambda)^{1/2} \tag{3-194}$$

而在 P 足够小的情况下，式(3-189)表示的电子转移因子可简化为

$$\kappa_{el} \approx 2P = 2\pi^{3/2} V_{rp}^2/h\nu_{eff}(kT\lambda)^{1/2} \tag{3-195}$$

将式(3-195)代入式(3-142)，可得到不考虑核隧道效应的非绝热电子转移反应的速率常数表达式：

$$k_{el} = \frac{2\pi^{3/2}}{h} \frac{V_{rp}^2}{(\lambda kT)^{1/2}} \exp[-(\Delta G_0 + \lambda)^2/(4\lambda kT)] \tag{3-196}$$

另一种是考虑核隧道效应对电子转移反应速率常数的影响，通常认为核隧道效应的修正仅对内球模式是重要的，它被定义为由含核隧道效应的内球模式的速率常数与经典极限(即高温极限)的速率常数之比[154,159]：

$$\Gamma_n = \frac{k_{in}(T)}{k_{in}(T=\infty)} = e^{-[4\Delta G_{in}^*(T) - \lambda_{in}]/4kT} \tag{3-197}$$

式中，ΔG_{in}^* 和 λ_{in} 分别是内球模式的活化自由能和重组能。

根据量子力学处理方法，对内球模式用费米黄金规则公式，可得到内球电子转移速率常数的表达式为

$$k_{in}(T) = \frac{4\pi^2 V_{rp}^2}{h^2 \nu_{in} Z} \sum_m e^{-mh\nu_{in}/kT} S_{m,m}^2 \tag{3-198}$$

式中，$Z = \dfrac{1}{1 - e^{-h\nu_{in}/kT}}$；$S_{m,m}^2$ 为 Franck-Condon 因子。而在高温极限时有

$$k_{in}(T=\infty) = \frac{2V_{rp}^2}{h}\left(\frac{\pi^3}{\lambda_{in} kT}\right)^{1/2} e^{-\lambda_{in}/4kT} \tag{3-199}$$

将式(3-198)和式(3-199)代入式(3-197)，得到核隧道效应因子的表达式：

$$\Gamma_n = \frac{(4\pi\lambda_{in} kT)^{1/2}}{h\nu_{in} Z e^{-\lambda_{in}/4kT}} \sum_m e^{-mh\nu_{in}/kT} S_{m,m}^2 \tag{3-200}$$

利用改型 Bessel 函数的渐近形式，可将(3-200)式写成封闭表达式[163]：

$$\Gamma_n = \left[\frac{\sinh(h\nu_{in}/2kT)}{h\nu_{in}/2kT}\right]^{1/2} e^{-[(\lambda_{in}/h\nu_{in})\tanh(h\nu_{in}/4kT)-(h\nu_{in}/4kT)]} \quad (3\text{-}201)$$

结合前述电子转移因子式(3-195)，得到速率常数的 Holstein 表达式[164,165]：

$$k_{in}(T) = \frac{2V_{rp}^2}{h}\left[\frac{2\pi^3\sinh(h\nu_{in}/2kT)}{\lambda_{in}h\nu_{in}}\right]^{1/2} e^{-[(\lambda_{in}/h\nu_{in})\tanh(h\nu_{in}/4kT)]} \quad (3\text{-}202)$$

4）三种理论模型间的关系

从前面三种模型的推导过程可知，经典模型是从活化复合物出发，电子转移发生在反应物势能面和产物势能面的交叉区域中，并遵循 Franck-Condon 原理（即在交叉点上，反应物和产物的核构型和能量相同）。量子力学模型则不再强调势能面的交叉，而将电子转移视为反应物态与产物态间的无辐射跃迁，用时间相关的微扰理论处理，对电子转移核构型的限制是由反应物和产物的振动波函数重叠积分的平方（即跃迁的 Franck-Condon 因子）表征。半经典模型则将经典模型的简易性与量子力学模型的精髓结合起来，通过引进电子转移因子和核隧道效应因子作为对经典模型的修正，使其与经典模型和量子力学模型联系起来，并获得与量子力学处理一致的结果。我们可将这三种模型得到的速率常数间的关系简单表示成[159]：

$$k_{sc} = \kappa_{el}\Gamma_n k_{cl} \sim k_{qm}$$

式中，k_{sc}、k_{cl}和 k_{qm}分别为半经典、经典和量子力学模型中的电子转移反应速率常数。

现将三种理论模型的假设、速率常数表达式和理论的适用范围归纳于表 3.2。

表 3.2 三种电子转移反应动力学理论模型的比较

	经典模型	半经典模型	量子力学模型
假设	1. 跃迁时能量守恒 2. 跃迁遵循 Franck-Condon 原理 3. 电子耦合大，反应绝热进行 $\kappa_{el}=1$ 4. 核运动作经典粒子运动处理 $\Gamma_n=1$	1. 非绝热跃迁 $\kappa_{el}<1$ 2. 核隧道效应因子 Γ_n 分等于 1 和不等于 1 两种情况 3. 一维两态和谐振子近似	1. 电子耦合是体系的一级微扰 2. 电子转移反应是振动态间的跃迁 3. 反应物振动态服从玻尔兹曼分布
速率常数表达式	$k_{el}=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}}\cdot\exp\left[\frac{-(\lambda+\Delta G_0)^2}{4\lambda kT}\right]$	1. $\Gamma_n=1$ 时 $k_{el}=\frac{2\pi^{3/2}}{h}\frac{V_{rp}^2}{\sqrt{\lambda kT}}\cdot\exp\left[\frac{-(\lambda+\Delta G_0)^2}{4\lambda kT}\right]$ 2. $\Gamma_n\neq 1$ 时 $k_{in}(T)=\frac{2V_{rp}^2}{h}\left[\frac{2\pi^3\sinh(h\nu_{in}/2kT)}{\lambda_{in}h\nu_{in}}\right]^{1/2}\cdot e^{-[(\lambda_{in}/h\nu_{in})\tanh(h\nu_{in}/4kT)]}$	$k_{el}=\frac{2\pi}{h}V_{rp}^2\{FCWD\}$ $\{FCWD\}=\frac{1}{Z}\sum_w\sum_v\langle\chi_{rv}^0\mid\chi_{pw}^0\rangle^2\cdot\delta(E_{rv}-E_{pw})\exp(-E_{rv}/kT)$
适用范围	常温、频率不高	高温低频($h\nu\ll kT$)	理论上适用于所有情况，但实际上用于低温高频($h\nu\gg kT$)

5）电子转移反应速率常数与电子给体和受体间距离的关系[166]

根据前面所述三种理论模型给出的电子转移反应速率常数表达式可知，反应速率常数与距离依赖的关系，是通过重组能 λ，电子转移矩阵元 V_{rp}，和自由能变 ΔG_0 建立的。

在连续介电模型的框架内，重组能 λ 可表示为[126,127,130,141]

$$\lambda = \frac{e^2}{2}(\varepsilon_{op}^{-1} - \varepsilon_s^{-1})\left(\frac{1}{d} + \frac{1}{a} - \frac{2}{R}\right) \tag{3-203}$$

式中，e 为电子电荷；ε_{op} 和 ε_s 分别为溶剂的光学介电常数和静介电常数；d 和 a 分别为给体和受体的半径；R 为给体和受体间的距离。

电子转移矩阵元 V_{rp} 取决于两个定域波函数的重叠，由于波函数的径向部分具有指数函数的形式，因而一般将 V_{rp} 与距离的关系表示成[167]：

$$V_{rp}^2 = (V_{rp}^0)^2\exp\{-\beta_1[R-(d+a)]\} \tag{3-204}$$

式中，V_{rp}^0 表示电子转移矩阵元在接触距离处的值。β_1 是一个常数，粗略地是 1Å^{-1}。

反应的自由能变 ΔG_0 为

$$\Delta G_0 = \text{IP} - \text{EA} - \Delta g_s - e^2/R \tag{3-205}$$

式中，IP 为给体的离子化势；EA 为受体的电子亲和势；Δg_s 为电子转移产生的离子对的溶剂化能，并有

$$\Delta g_s = \frac{e^2}{2}(1 - \varepsilon_s^{-1})\left(\frac{1}{d} + \frac{1}{a} - \frac{2}{R}\right) \tag{3-206}$$

$-e^2/R$ 是产生的离子对间的库仑吸引能。将式(3-206)代入式(3-205)得

$$\Delta G_0 = \text{IP} - \text{EA} - \frac{e^2}{2}(1 - \varepsilon_s^{-1})\left(\frac{1}{d} + \frac{1}{a}\right) - \frac{e^2}{\varepsilon_s R} \tag{3-207}$$

粗略地说，自由能变 ΔG_0 通过 $-\dfrac{e^2}{\varepsilon_s R}$ 项与给体和受体间距离 R 建立关系，但是在极性溶剂中，这一项很小。所以作为一级近似，我们可以假定，在极性溶剂中，自由能变与距离无关。

综上所述，通常假定电子转移速率常数与给体-受体间距离呈指数关系[168,169]：

$$k_{el} = k_0\exp\{-\beta[R-(d+a)]\} \tag{3-208}$$

式中，k_0 是 $R=(d+a)$ 处的速率常数，即给体与受体相距为接触距离时，速率最大，一般认为它近似于单分子振动频率 $10^{13}\,\text{s}^{-1}$ 左右；β 是一个常数，通常在 $1\sim2\ \text{Å}^{-1}$ 变化。

严格说来，电子转移速率常数与给体-受体间距离的关系要复杂得多，而这种复杂性正是由于电子转移矩阵元和重组能与距离关系的相互影响而造成的[166]。

6）通过空间与通过键（超交换）的电子转移机制[56,170~172]

在电子转移反应中，通常把引起电子耦合作用的机理分为两类：一是由于给体波函数与受体波函数的直接重叠而引起的，称之为"通过空间"（TS）的相互作用；另一类是由于给体和受体间通过分隔物的间接作用引起的，这些间隔物可以是与给体和受体共价连接的所谓"桥"分子，或者是溶剂分子，称这种相互作用为"通过键"（TB）的相互作用，或者"超交换"相互作用。

对 TB 相互作用，又可分为两种情况，一是间隔物轨道能量高于给体和受体相应轨道的能量，这时，间隔物只在空间起到拓展给体和受体波函数的作用，并使它们发生耦合。间隔物中出现的高能电子转移态或空穴转移态（称为"虚态"），使电子在给体和受体间一

步完成转移，因而称之为“超交换”。二是间隔物提供的轨道能级与电子给体间发生共振，电子从给体向受体转移的过程中，实际占据了间隔物轨道，所以称之为共振超交换，或者叫“跳跃”(hopping)机制[128]，因为这时的电子转移是先从给体“跳”到间隔物，再从间隔物“跳”到给体端(图 3.8)。

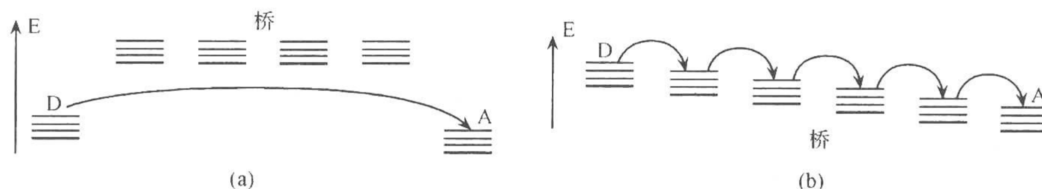


图 3.8 电子转移超交换机制(a)和跳跃机制(b)

3.2.3 电子转移的研究方法

电子转移反应的研究与能量转移的研究一样，可分为实验和理论研究两大类。两者相辅相成，实验是理论研究的基础，也是理论是否有效的判据，而理论则有助于揭示实验现象的本质，认识事物的规律，并提供某些实验无法提供的信息。

1. 电子转移的实验研究方法[174]

电子转移过程中会生成正、负离子，这些中间体往往是不稳定的，寿命很短，所以电子转移反应实验研究方法的一个特点就是多数要用瞬态技术，如闪光光解的吸收，瞬态荧光和电导，共振拉曼，电子自旋共振(ESR)和自旋捕获，及化学诱导动态核极化(CIDNP)等。由于篇幅的限制，这里只作极简要的介绍，有兴趣的读者可参见有关专著和文献，但对CIDNP 技术，为读者方便，作稍深入的介绍。

1) 闪光光谱[175]

闪光光谱的概念是用激光器迅速地(可短至 10^{-15} s)把强脉冲光(10^{16}～10^{18}个光子)射入体系，然后用吸收光谱或发射光谱等来分析体系随时间的演变。

紫外、可见吸收是闪光光谱中常用的检测方法，但正离子、负离子及激发态本身都有吸收，要注意区分。

很多离子自由基有荧光，所以瞬态荧光光谱也是常用的检测手段，应用荧光寿命测定技术(如单光子计数或条纹相机)可观测到荧光强度随时间的变化，但需要注意能量转移对荧光强度的影响。

共振拉曼[176,177]也是检测中间体的方法之一，当探测光与中间体的吸收带共振时，就会出现增强的拉曼信号。虽然共振拉曼光谱不像吸收光谱那样灵敏，但它能提供更多有关中间体的结构细节。特别是当体系的紫外可见光谱发生重叠时，用共振拉曼光谱观测更佳。

瞬态电导[178]也可用来检测闪光光解后产生的离子自由基。电子转移过程都会产生离子自由基，也都会使溶液的电导增加，这种方法的灵敏度比吸收光谱和共振拉曼光谱的都要高，但它不能提供有关结构细节的信息。

时间分辨的闪光光谱[179]还可以定量测定电子转移反应的动力学，实验结果分析与数据处理要用到解卷积的方法，这在上一节能量转移的实验研究方法中已经提到，对多种

瞬态产物或几种动力学过程同时存在的复杂体系，要完全确定每个过程的动力学参数是有困难的。

2）电子自旋共振(ESR)[180]和自旋捕获方法[181]

电子自由共振是检测自由基结构并表征其特性的一种有力的实验手段，因此可用来检测电子转移所产生的离子自由基。通过降低样品温度可延长离子自由基的寿命。如能达到数百微秒，则用稳态 ESR 就可检测到。但对离子自由基寿命很短的情况，则需用自旋捕获方法测定，自旋捕获基与离子发生反应，形成更稳定的自由基，再根据捕获自由基的 ESR 谱来解析原自由基的结构。应用脉冲光源，也可得到时间分辨的 ESR 谱，用于电子转移反应的动力学分析。

3）化学诱导动态核极化(CIDNP)[182]方法

化学诱导动态核极化是一种在涉及自由基的化学反应体系中观察到的核磁共振(NMR)谱线强度反常的现象(包括增强吸收和发射等)，它已成为研究自由基反应机制和动力学的有效手段，所以也特别适用于电子转移反应的研究。

Closs[163,183]以及 Kaptein 和 Oosterhoff[184~186]提出的基团对理论(也称为 CKO 理论)成功解释了 CIDNP 现象。所谓基团对是指两个自由基，它们未成对电子相距大于共价半径，而又不超过使它们相互作用消失的距离，这样两个自由基的总和叫基因对。基因对理论认为，具有一定自旋多重度的母体 M 经加热或光化学引发而分解，形成自旋多重度相同的单重态(S)或三重态(T)基团对。两个不相关的自由基随机相遇也可形成基团对(F)。一般情况下，只有单重态基团对能重新结合形成重新结合产物(电子转移反应有例外[184])，而三重态基团对要扩散成两个分离的自由基(各为二重态)，经二聚作用或与溶剂分子及某些抗磁性清除分子(SX)反应，形成逸出产物。基团对中每个自由基各有一个未成对电子，它们可以不同的方式组合。由于未成对电子的交换相互作用导致单重态(S)-三重态(T)的裂分，磁场又使三重态能级产生 Zeeman 裂分子态 T_0 和 $T_\pm$，相应于电子自旋磁矩在磁场方向(Z 方向)的投影分别为 0 和 ±1。自旋向量绕磁场进动，电子在 Z 方向所受到的净磁场是外磁场与核自旋的超精细耦合的局部场之和。由于电子的进动频率取决于所受的净磁场，所以基团对中两个未成对电子具有不同的进动频率，从而引起基团对在 T 态和 S 态间的过渡，称为 S-T 混合。由于超精细耦合作用是这种混合的推动力，而它又与核自旋所处的状态有关，所以 S 和 T 态间的混合具有核自旋的选择作用，这就产生了核的极化，即 CIDNP 效应。

由能量分析可知，在强磁场条件下(一般 CIDNP 实验均在此条件下进行)，S 态不可能与 T_+ 态混合，只能与 T_0 和 T_- 态发生混合，但 S 与 T_- 态能级简并的区域很小。基团对处于这个区域的时间极短，所以实际上这种混合也是几乎不可能的，可以不考虑。而 S 与 T_0 态能级的简并区域从两自由基间距离等于几倍分子直径到无穷远。因而在强场条件下，只需考虑 S-T_0 混合，常称之为强场 S-T_0 近似。

由于 S-T_0 混合过程不产生基团对的净磁化，所以常把这种极化称为熵的极化，以区别能量的极化。能量极化使整个体系有过量的 α 或 β 自旋产生，而熵的极化只是使某些产物(净效应)或某些自旋状态(多重峰效应)有过量的 α 自旋，而在别的产物或别的自旋状态有相应过量的 β 自旋。

当组成基团对的两个自由基 a 和 b，它们的未成对电子的 g 因子不相等时(即 $g_a \neq$

g_b)，得到的是纯的吸收型(A)或纯的发射型(E)的极化谱，称为 CIDNP 的净效应。而当 $g_a = g_b$ 时，得到的是有增强吸收和发射的混合谱，称为 CIDNP 的多重峰效应。

Kaptein[187]将 CIDNP 谱与母体多重度、产物性质及观测的核所在位置等关系综合成两个定则。

(1) 对净效应($\Delta g \neq 0$)：

$$\Gamma_{net} = \mu\varepsilon\Delta g A_i = \begin{cases} + & \text{A （增强吸收）} \\ - & \text{E （发射）} \end{cases} \tag{3-209}$$

(2) 对多重峰效应($\Delta g = 0$)：

$$\Gamma_{mul} = \mu\varepsilon\Delta g A_i A_j J_{ij}\sigma_{ij} = \begin{cases} + & \text{E/A （低场发射，高场吸收）} \\ - & \text{A/E （低场吸收，高场发射）} \end{cases} \tag{3-210}$$

式中考虑的是自由基 a 中的核 i 的 CIDNP 谱，符号定义如下：

$$\Delta g = g_a - g_b, \mu = \begin{cases} + & \text{对 T 和 F 母体} \\ - & \text{对 S 母体} \end{cases}, \varepsilon = \begin{cases} + & \text{对重新结合产物} \\ - & \text{对逸出产物} \end{cases},$$

$$\sigma_{ij} = \begin{cases} + & \text{当核 } i \text{ 和 } j \text{ 在同一自由基上} \\ - & \text{当核 } i \text{ 和 } j \text{ 不在同一自由基上} \end{cases}$$

A_i 和 A_j 为核 i 和 j 的超精细耦合常数，J_{ij} 是核 i 和 j 的 NMR 耦合常数。

根据以上两个定则，可从观测到的 CIDNP 谱中确定母体的自旋多重度、超精细耦合常数(A)或核磁共振耦合常数(J)，以及产物形成的状态等因数。

同样，用激光脉冲可以得到时间分辨的 CIDNP 谱，从而获得电子转移反应动力学的信息。

2. 电子转移的理论研究方法

电子转移理论研究的方法有很多种，从结构层次上来分，大体可以分成三种类型：一是从原子水平上以经典力学为基础的分子力学研究(简称为 MM)，另一种是从电子水平上以量子力学为基础的量子力学研究(简称为 QM)，第三类是这两者的结合，即体系的一部分用量子力学研究，另一个部分用分子力学研究(简称为 QM/MM)。针对电子转移这个主题，我们在这里主要介绍三方面的内容：一是量子化学计算方法的概述，二是有关溶剂效应的主要研究方法，三是与 3.2.2 节描述的三种电子转移反应动力学理论模型相关的电子转移矩阵元 V_{rp}，自由能变 ΔG_0 和重组能 λ 的具体计算方法。

1) 量子化学计算方法[188,189,294,295]

量子化学计算方法是从不含相对论效应的薛定谔方程出发，用 Born-Oppenheimer 近似，将核运动与电子运动分开，对电子运动用单电子波函数近似(或称轨道近似)，并运用原子轨道线性组合(LCAO)方法导出 Hartree-Fock-Roothaan 方程(简称 H-F 方程)，它是一组非线性代数方程，要用自洽场(SCF)迭代方法求解，这是量子化学计算的基础。

所谓从头计算(ab initio)方法，就是严格求解 H-F 方程，在计算中不用任何实验参数，而半经验方法则是利用实验数据导出的参数来简化计算。

由于计算机技术的飞速发展，目前半经验方法已基本退出历史舞台，除非所研究的体系过于庞大，半经验方法是唯一可实现的方法时，或作为从头计算的初始猜。而从头计算中的 HF 方法，由于其对电子相关能的考虑不足，至今一般也只能作为许多体系的初级预

示。所谓电子相关，就是由于泡利排斥和库仑排斥作用，使电子有互相保持分开的趋势。HF 方法在电子相关上的缺陷可表现为两种情况：

一是轨道近似基本上是好的近似，但它只是考虑了电子间的平均相互作用。实际上，当一个电子处于空间某位置时，其他电子由于库仑排斥作用，出现在该位置附近的几率就会较小，虽然 HF 方法中考虑了泡利排斥作用，但却忽略了自旋反平行电子间的相关作用，称这种相关为动态相关。

另一种是轨道近似不是好的近似，体系有几个能级近于简併，把电子指定给其中一个轨道而空出另一个轨道是不合理的，称这种相关为非动态相关。

这两种相关有不同的特点，但不能截然分开，因为它们在本质上是相同的。从数学上讲，它们都是由于 H-F 空间的不完备性引起的，它只是组态空间中的一个子空间。

电子相关能一般小于体系总能量的 1%，但由于通常化学反应的活化能，生成热和键能等就在这个范围内，甚至更小，所以必须对相关能作修正。方法有多种，可分为几大类：

(1) 组态相互作用方法(CI)。所谓组态就是将体系的电子填入分子轨道所形成的状态。不同的填入方法，就形成不同的组态。对一个有 n 个电子，m 个空间轨道的体系，可形成的组态数为$\frac{2m!}{n!\ (2m-n)!}$。对大体系来说，这是一个很大的数目。

从能量最低的轨道填起，把体系的全部电子填入，这样形成的组态称之为基态。相对基态，有一个或多个电子跃迁到能量更高的轨道所形成的组态，叫激发组态。只有一个电子被激发的称为单激发组态，有 n 个电子被激发的，则是 n 激发组态。CI 方法就是按单、双、三……激发组态展开。

$$\Psi = a_0\Psi_0 + \sum_i a_i\Psi_i \tag{3-211}$$

每一个组态 Ψ_i 代表一个行列式，其中 Ψ_0 就是由 HF 方法解出的波函数。所以说 CI 方法实质上就是用 Ψ_i 作为基函数，它用的是多 Slater 行列式，而 HF 方法用的是单 Slater 行列式。

利用变分法，使体系总能量最低求出展开级数 a_i。如采用完全的 CI 展开，则它代表体系所有可能的状态，所以它是在所选定基组限制下，体系最完全的非相对论处理。当基组趋于无限时，全 CI 解就逼近稳态非相对论薛定谔方程的精确解。但由于计算量过大，所以实际使用 CI 方法时，一般只能考虑单激发组态(CIS 方法)[190]，双激发组态(CID 方法)和单、双激发组态(CISD 方法)[191~193]。这样就导致了大小一致性的破坏，即对大小不一样的体系，计算的误差是不同的。为了弥补这一缺陷，发展了二次组态相互作用方法(QCI 方法)[194]和耦合簇方法(CC 方法)[195,196]。QCI 方法对有限 CI 方程加上一些迭代型的二次项来恢复方法的大小一致性。CC 方法与其类似，它不像 CI 方法那样将基组按激发等级分类，而是按相关簇展开，它的基本量是相连相关簇，即使只考虑二体以下的直接相关，仍保留了高激发项中起重要作用的不相连相关簇的贡献。这样不但误差小，而且保持了大小一致性。这也就是说，虽然都作了有限展开，但由于展开方式不同，保留有效贡献的成分也不同，所以作相同量的计算，结果的精度不同。

对于前面提到的非动态相关的修正，最好的方法是多组态自洽场方法(MCSCF)。它将 CI 方法与 HF 方法结合起来，对一部分轨道进行全 CI 计算并与 SCF 计算组合，把总能量同时作为组态展开系数和分子轨道的泛函变分求极值。其中对展开系数变分得到通

常的久期方程，而对分子轨道变分则导致一组积分微分方程，再通过选取合适的基组将其转变为代数方程。两组方程耦合，用迭代方法求解。目前用得较多的完全活性空间自洽场方法（CASSCF）[197~202]就属于其中的一种，它将分子轨道分成活性与非活性空间两类。最典型的活性空间是 HF 方法计算得到的 HOMO 和 LUMO 及邻近的轨道，非活性空间的分子轨道是双占据或零占据的轨道。具体选取由人工执行，对其中的活性空间部分用全 CI 计算，并与非活性空间的 SCF 计算结合。

（2）Möller-Plesset 微扰理论（MP）[203]。微扰理论是将体系的哈密顿分成两部分：

$$H = H_0 + \lambda V$$

其中 H_0 是可精确求解的，λV 为微扰项。从定性意义上讲，MP 微扰理论相当于将高阶激发作为一种非迭代型相关加到 HF 理论上（与前述 QCI 方法加的是迭代型相关不同）。把体系的总能量和波函数表示成无微扰部分加上一级，二级，…n 级微扰项，用 MP 方法逐一求出。可根据要求，算出不同级的微扰，称之为 MPn 方法。其一级微扰达到 HF 方法的精度，MP2[204~208]可达到甚至超过 CID 方法的精度，但计算量远小于 CID 方法。在密度泛函理论（DFT，见下述）广泛应用前，它是相关能修正的首选方法，但 MP2 方法对有反常电子结构的体系（如 O_2）不太适合，可用更高级的 MP 方法处理。通常 MP3[209,210]比 MP2 方法改善甚微，所以多用 MP4[211]，它也是多数体系实际运用最高级别的微扰理论方法。

（3）密度泛函理论（DFT）[212~215]。当体系中各原子核的空间位置确定后，电子密度在空间的分布也就确定了。上述各种从头计算方法，都是以复杂的多电子波函数为基础的。对含 N 个粒子的体系它就有 $3N$ 个空间变量（如加上自旋，则有 $4N$ 个变量），但力学量通常只是单粒子或双粒子的全对称算符，所以实际计算并不需要复杂的 N 个粒子的波函数。密度泛函理论的核心思想就是用电子密度作为基本量来替代多电子波函数，定义为

$$n(\vec{r}) = N\int d^3r_2\int d^3r_3\cdots\int d^3r_N\Psi^*(\vec{r}\ \vec{r_2}\ \vec{r_3}\cdots\vec{r_N})\ \Psi(\vec{r}\ \vec{r_2}\ \vec{r_3}\cdots\vec{r_N})$$

这是一个只含 3 个变量的函数。Hohenberg-Kohn 定理证明了基态电子密度与多粒子体系的基态波函数存在一一对应关系，而且基态电子密度是体系总电子密度的最小值。这样，体系的总能量就可以表示为电子密度的泛函，再利用变分法就可求出体系的能量和电子密度。DFT 方法将体系的能量分成动能，核-电子吸引能，电子-电子库仑排斥能，以及其余的电子-电子相互作用交换相关能。而通常又将其中最后一项分成交换能和相关能两部分。这说明 DFT 方法是考虑了电子相关能的，所以它也是电子相关能修正方法中的一种。问题的关键是如何找到好的相关能的泛函形式。根据目前已定义的泛函，它们对交换能和相关能的处理方法可分为：

① 只与电子自旋密度有关的局域交换泛函和相关泛函，如 Slater 的 X_α 方法[216]和 VWN 方法（Vosko，Wilk，Nusair）[217]等。

② 不仅与电子自旋密度有关，还与它们的梯度有关的梯度修正泛函，有时也称之为非局域泛函。如 Becke 1988 年提出的泛函[218]，LYP（Lee，Yang，Parr）泛函[219,220]，及两者的组合 B-LYP 泛函[221]，还有 Perdew 等提出的泛函 perdew86[222]和 pw91[223]等。

③ 杂化泛函，它是 Hartee-Fock 项，局域项和梯度修正项的线性组合，其中最著名的是 Becke 三参数泛函[224]，如 B3LYP、B3PW91。

实践证明，杂化泛函是目前最成功的泛函形式。

由于 DFT 方法达到了比 HF 方法明显高的精度，而计算量却只有少量增加，远低于从头计算中的相关能修正方法（如 MP2 等），所以它已成为目前最流行的计算方法。利用 DFT 方法的研究论文，已经超过整个计算化学领域的一半，Kohn 也因创立密度泛函理论而与另一位著名的量子化学家 Pople 共同荣获 1998 年诺贝尔化学奖。

上述 DFT 方法只适用于基态电子结构计算，对激发态及一些与时间有关的过程的处理需要将原方法拓展。Runge 和 Gross[225] 引入与时间有关的外势 $V(r, t)$ 和电子密度 $\rho(r, t)$，并证明了它们之间同样有一一对应的关系，利用含时的交换-相关泛函 $V_{xc}(r, t)$，建立了与时间有关的密度泛函理论方法（TDDFT），可用于激发态计算。

（4）基组。在量子化计算中，除了计算方法外，还有一个对计算有重要影响的就是基组。基组是轨道的数学描述，基组越大，对电子在空间的位置的限制越小，因而就越接近于真实情况。在量子力学中，电子可存在于空间的任何位置，这就相当于无限大的基组。但我们在实际的计算中，必须考虑耗时问题。为提高计算效率，因而以高斯函数的线性组合来拟合 Slater 轨道，因为用高斯函数作多中心积分时具有解析表达形式，可以大大缩短计算时间，虽然它的物理意义与实际情况有大的差别。基组的大小自然也不可能是无限的，现在常用的有：

包含每个原子所需的最小数量基函数的极小基组（如 STO-3G[226,227]）；

增加原子基函数以改变轨道大小，但并不改变形状的价层劈裂基组（如 3-21G[228]，6-311G[229~232]）；

加上有角动量的轨道以改变其形状的极化基组［如 6-31G(d)、6-31G(d,p)］[233]；

使轨道占据更大空间的加弥散函数基组［如 6-31+G(d)、6-31++G(d)］[234]。

基组越大，计算结果越精确，但耗费的计算时间也越长，因而实际只能是一种折中。

2）溶剂效应的理论研究方法

对电子转移反应来说，溶剂效应是一个不容忽视的问题。溶剂可对溶质的电子结构，构型构象和反应过程等产生重要影响，而这些影响是由溶剂与溶质间的静电（库仑）、诱导、色散和排斥（交换）等作用引起的[235]。此外，还可能有溶剂与溶质间形成氢键的作用。如果溶剂是极性的，那么溶质与溶剂间主要是静电相互作用；而若溶剂是非极性的，则溶剂与溶质间主要是色散作用。

溶剂效应的理论研究是理论化学的一个重要组成部分，它的研究方法也有很多种。同样从结构层次上可分为纯经典的，纯量子力学的和两者的结合三大类。究竟采用哪一类方法，主要取决于所研究的体系和所研究问题的性质。如所研究的体系比较小，则可以考虑用纯量子力学方法或分子力学与量子力学结合的方法。而如果研究的是生物大分子，通常只能用纯经典的方法或量子力学与分子力学结合的方法。

目前比较流行的纯量子力学方法是超分子方法[236]，它对溶质和溶剂分子都采用量子力学处理。由于计算量的限制，计算只能包含少量的溶剂分子，所以这种方法显然无法分析溶剂的统计行为，也不能考虑长程静电作用，但由于它是完全在电子水平上的处理，所以可虑及溶质与溶剂的特殊相互作用，如溶剂也参与反应，或溶质与溶剂间可能形成氢

键等。

量子力学与分子力学结合的方法[237,238]，通常将溶质分子用量子力学处理，而溶剂分子则用分子力学处理。但若溶剂分子本身很大，在无法对其进行完全的量子力学处理时，要将其分割，溶质的一部分按量子力学处理，溶质的其余部分与溶剂一道以分子力学处理，通常称前一类为组合 QM/MM 方法，而后一种为杂化 QM/MM 方法[239]。

量子力学处理是从薛定谔方程出发的，也就是按前面描述的各种量子化学方法对电子结构进行计算。而分子力学[240]则是在原子水平上，用经典物理学定律来预示分子的结构和性质。分子力学同样有多种不同的方法，通常是根据方法所采用的力场形式决定的，每种力场都含有：

① 分子势能随其组成原子的位置变化的方程。

② 将体系中的原子按其杂化形式，电荷和与其成键的原子类型分类。

③ 由实验数据拟合导出的力常数。

分子力学计算不明显处理体系中的电子，计算的是核间相互作用，电子的影响是通过参数形式包含在力场模型中的，因此这种近似使分子力学计算十分省时，可用于很大的体系。但方法的局限性也是明显的，一是一种力场模型一般只适用于有限种已参数化的体系，没有普遍适用的力场模型；二是不适用于电子影响占主导地位的化学问题，如键的形成与断裂，化学反应等，也不能计算对电子结构敏感的分子性质。

在分子力学水平上使用最广泛的动力学研究方法有两种：一是在上一节能量转移中已描述过的 Monte Carlo 模拟（MC）[241]；另一种是分子动力学模拟（MD）[242]。Monte Carlo 模拟是一种随机模拟，它采用简单取样或加权取样，构造一个 Markov 链，经多次演算，逼近玻尔兹曼分布，通过统计平均，得到平均值。它只提供体系始态和终态的状况，不关注中间过程，不需要势能函数。而分子动力学模拟，则是根据原子间的相互作用势，用经典力学处理体系中每个原子随时间的变化。

由于 QM/MM 方法将量子力学的精确性与分子力学的高效性结合起来，所以得到了广泛的应用。尤其是对生物大分子的结构与反应活性的关系，以及溶液中的化学反应等方面的研究取得了满意的结果。

在 QM/MM 方法中，作为用 MM 处理的部分，有两种模型，一是经典离散模型，二是连续介质模型。目前比较流行的是后一种，也称之为自洽反应场方法（SCRF）[243~245]。这一类方法将溶剂视为连续介质，溶质分子使介质发生极化并形成一个场称为反应场，这个溶剂反应场又使溶质进一步极化，最终达到自洽，所以称之为自洽反应场。反应场可通过求解描述有任意电荷分布 $\rho(r)$ 与连续介质静电相互作用的 Poisson 方程求得。

至今已发展了多种 SCRF 方法，如各种极化连续介质模型（PCM）[243]，推广的 Born 模型（SM_x）[244]，类导体屏蔽模型（COSMO）[151]，多极展开方法[246]等。这些方法间的主要差别在于：①溶质/溶剂边界的定义；②溶剂反应场的表征；③溶质电荷分布的描述。

连续介质模型的优点在于能显著减少体系的自由度，因而大大提高了计算效率。另一个优点就是它能准确方便地处理长程静电作用，而这种作用又是许多溶剂效应中的主要因素。

SCRF 方法特别适用于小分子或中等大小的分子体系。它的应用主要受溶质分子的 QM 计算的限制，像生物大分子这样的体系是难以承受的。当然还应该注意到，它并未对

溶剂部分作 QM 处理,因此不能计算溶剂与溶质间的直接相互作用,如氢键等。

在溶剂效应研究中,另一个重要领域是非平衡溶剂化理论。这对电子转移反应来说十分重要。因为电子转移是一个超快过程,它可能会快于溶剂适应溶质变化的过程。也就是说在超快速反应过程中,溶剂中的核构型的变化跟不上溶质电荷分布的变化,这就是所谓的非平衡溶剂化。

非平衡溶剂化理论是在 20 世纪 50 年代创立的。Ooskika[247],Lippert[248] 和 Mataga[249] 采用计算溶质偶极和反应场相互作用的方法,在溶质电荷分布和界面分别采用点偶极近似和球孔穴近似的条件下,导出了光谱移动的 Lippert-Mataga 公式:

$$\Delta(h\nu_{ab} - h\nu_{em}) = \left[\frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1} - \frac{2(n^2-1)}{(2n^2+1)}\right]\frac{(\vec{\mu}_g - \vec{\mu}_e)^2}{a^3} \tag{3-212}$$

式中,ν_{ab} 和 ν_{em} 分别为吸收和发射频率;ε 和 n 是溶剂的介电常数和折射指数;$\vec{\mu}_g$ 和 $\vec{\mu}_e$ 分别为溶质分子基态和激发态的偶极距;a 是孔穴半径。

而 Marcus[135,140] 采用分步移动电荷做功的方法,给出了用自由电荷密度-电势表示的非平衡溶剂化能的一般形式,并在此基础上提出了电子转移溶剂重组能的双球孔穴点电荷模型,通常称之为 Marcus 双球模型。他得到的溶剂重组能如式(3-203)所示。

将 Marcus 结果推广到单球孔穴点偶极情况[250],得到的与 Lippert-Magata 公式一致,因此他们的理论获得了广泛持久的应用。

20 世纪 90 年代,Aguilar[251,252],Kim[246] 等采用一般的电磁场能量表达式,得到了与 Marcus 理论相吻合的结果。

90 年代中期,非平衡溶剂化理论的数值解法开始发展起来,Newton[253~255] 采用 Marcus 理论发展了一套适用于任意孔穴的半经验自洽反应场方法,李象远、傅光祥[256] 等在分析上述方法的基础上,提出了新的方法。

总的说来,非平衡溶剂化理论的发展还有待于各国科学家的共同努力,使其进一步成熟和完善。

3) 影响电子转移速率常数的主要因素的计算方法

由 3.2.2 节的电子转移反应动力学理论模型可知,影响电子转移反应速率常数的关键因素是:① 产物态与反应物态间的电子耦合;② 产物与反应物的吉布斯自由能差;③给体和受体分子的内重组能与溶剂重组能。以下逐一介绍它们的计算方法:

(1) 电子转移矩阵元 V_{rp}。电子转移矩阵元是在电子转移反应动力学的量子力学模型中由费米黄金规则引入的。我们从前面描述的费米黄金规则的推导过程可知,电子转移矩阵元是体系的微扰算符在以体系无微扰时的本征函数为基的表象中的非对角矩阵元。电子转移矩阵元在电子转移反应动力学中起着重要作用,由它可判断电子转移是绝热的,还是非绝热的,或透热的。还可用来计算非绝热电子转移的速率常数。

电子转移矩阵元的计算有多种方法,目前比较流行的有:

① 两态模型变分法[50,257,258]。由 Landau-Zener 模型可知,在两态近似下,代表反应物和产物的两个透热势能面交叉处,两绝热态能级裂分的一半就等于电子转移矩阵元的值,设 η_r 代表电子定域在与反应物态相同的电子态,η_p 代表电子定域在与产物态相同的电子态,η_r 和 η_p 具有相同的核构型而不同的电子定域位置,则有

$$H_{ij} = \langle \eta_i \mid H \mid \eta_j \rangle \qquad (i,j = \mathrm{r},\mathrm{p}) \tag{3-213}$$

$$S_{ij} = \langle \eta_i \mid \eta_j \rangle \qquad (i,j = \mathrm{r},\mathrm{p}) \tag{3-214}$$

久期方程为

$$\begin{vmatrix} H_{\mathrm{rr}} - E & H_{\mathrm{rp}} - ES_{\mathrm{rp}} \\ H_{\mathrm{pr}} - ES_{\mathrm{pr}} & H_{\mathrm{pp}} - E \end{vmatrix} = 0 \tag{3-215}$$

由此可解出能量本征值 E_+ 和 E_-，则电子转移矩阵元：

$$V_{\mathrm{rp}} = \frac{1}{2}(E_+ - E_-) = (1 - S_{\mathrm{rp}}^2)^{-1} \left| H_{\mathrm{rp}} - S_{\mathrm{rp}}(H_{\mathrm{rr}} + H_{\mathrm{pp}})/2 \right| \tag{3-216}$$

当 S_{rp} 等于或接近于零时，有

$$V_{\mathrm{rp}} \approx H_{\mathrm{rp}} \tag{3-217}$$

应用此方法计算电子转移矩阵元的关键是找出电子定域波函数 η_{r} 和 η_{p}。此外，对处于反转区的体系，由于双势阱结构已退化为单势阱结构，所以用此方法计算存在困难。

② Koopmans 定理方法[259~261]。Koopmans 定理可表达为，“在一级近似下，从分子的某一分子轨道上电离出一个电子所需的能量（即电离能）等于该分子轨道能量的负值”。这里说的一级近似，也称为冻结条件，就是假设分子轨道电离出一个电子后，其余电子状态不变。Koopmans 定理表明了分子轨道的物理意义。

利用 Koopmans 定理求电子转移矩阵元，对阳离子体系的电子转移反应，电子转移矩阵元等于原中性体系的最高占有轨道（HOMO）的能量与次高占有轨道（HOMO-1）的能量之差的一半，即：

$$V_{\mathrm{rp}} = \frac{1}{2}(E_{\mathrm{HOMO}} - E_{\mathrm{HOMO-1}}) \tag{3-218}$$

而对阴离子电子转移反应，其电子转移矩阵元等于原中性体系的次低空轨道（LUMO+1）与最低空轨道（LUMO）的能量之差的一半，即：

$$V_{\mathrm{rp}} = \frac{1}{2}(E_{\mathrm{LUMO+1}} - E_{\mathrm{LUMO}}) \tag{3-219}$$

用 Koopmans 定理计算电子转移矩阵元方法简便，无需求体系的定域电子态，因而得到广泛应用。但当电子给体与受体距离较近时，计算结果与用两态变分法得到的有较大差别，方法需要修正。

③ 广义 Mulliken-Hush（GMH）方法[138,262~267]。Hush 在 Mulliken 建立的态-态跃迁量子力学模型的基础上发展了计算电子转移矩阵元的方法，称之为广义的 Mulliken-Hush 方法。在两态模型近似下，电荷均衡的单态和电荷转移激发态可表示为

$$\varphi_1 = c_a\eta_{\mathrm{r}} + c_b\eta_{\mathrm{p}} \tag{3-220}$$

$$\varphi_2 = -c_b\eta_{\mathrm{r}} + c_a\eta_{\mathrm{p}} \tag{3-221}$$

式中，c_a 和 c_b 为正交归一化系数；η_{r} 和 η_{p} 为始态和终态透热波函数；由于 φ_1 和 φ_2 为体系的本征函数，所以有

$$H \mid \varphi_1 \rangle = E_1 \mid \varphi_1 \rangle \tag{3-222}$$

$$H \mid \varphi_2 \rangle = E_2 \mid \varphi_2 \rangle \tag{3-223}$$

将式(3-220)、式(3-221)分别代入式(3-222)、式(3-223)，再分别左乘 η_{r} 和 η_{p}，可得

$$E_1 = H_{\mathrm{rr}} - \frac{c_b}{c_a}H_{\mathrm{rp}} \tag{3-224}$$

$$E_2 = H_{pp} - \frac{c_b}{c_a} H_{rp} \tag{3-225}$$

反过来，我们也可以用绝热态来表示透热态，由式(3-220)和式(3-221)的逆变换可得

$$\eta_r = c_a \varphi_1 - c_b \varphi_2 \tag{3-226}$$

$$\eta_p = c_b \varphi_1 + c_a \varphi_2 \tag{3-227}$$

注意根据归一化条件有 $c_a^2 + c_b^2 = 1$，并由此可得

$$H_{rp} = c_a c_b (E_2 - E_1) \tag{3-228}$$

GMH 方法假定，透热态充分定域，以使透热偶极距的非对角矩阵元为零，即：

$$\mu_{rp} = \langle \eta_r \mid r \mid \eta_p \rangle = 0 \tag{3-229}$$

则跃迁矩 m_{12} 为

$$m_{12} = \langle \varphi_1 \mid r \mid \varphi_2 \rangle = c_a c_b (\mu_p - \mu_r) \tag{3-230}$$

式中，$\mu_p = \langle \eta_p | r | \eta_p \rangle$；$\mu_r = \langle \eta_r | r | \eta_r \rangle$。

并有

$$|\mu_r - \mu_p|^2 = |\mu_1 - \mu_2|^2 + 4|m_{12}|^2 \tag{3-231}$$

式中，$\mu_1 = \langle \varphi_1 | r | \varphi_1 \rangle$；$\mu_2 = \langle \varphi_2 | r | \varphi_2 \rangle$。

将式(3-230)、式(3-231)代入式(3-228)得到

$$V_{rp} = H_{rp} = \frac{\Delta E \cdot m_{12}}{[(\mu_1 - \mu_2)^2 + 4m_{12}^2]^{1/2}} \tag{3-232}$$

式中，ΔE 为电荷分离的激发态与电荷均衡的基态能量之差；μ_1 和 μ_2 分别为基态和激发态的偶极距；m_{12} 为态间跃迁矩。由此可见式中全部量均为绝热态的量，这也说明 GMH 方法可以不经搜寻透热态交叉点，而直接计算激发态电子转移矩阵元，这是该方法别于其他方法的优点。

④ 分割技术法[268~270]。分割技术是由 Löwdin[269] 提出的一种求解定态薛定谔方程的近似方法。对电子转移反应，通常将体系分割成电子给体，电子受体和桥体三部分，并认为电子从给体的最高占据轨道通过桥体轨道向电子受体最低空轨道转移。可得到久期方程为

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \sum\limits_v \dfrac{B_D^2 c_{1v}^2}{b_v - E} - E_1 & \sum\limits_v \dfrac{B_D B_A c_{1v} c_{mv}}{b_v - E} \\ \sum\limits_v \dfrac{B_D B_A c_{1v} c_{mv}}{b_v - E} & H_{22} - \sum\limits_v \dfrac{B_A^2 c_{mv}^2}{b_v - E} - E_2 \end{vmatrix} = 0 \tag{3-233}$$

式中，H_{11} 和 H_{22} 分别代表电子给体 D 和受体 A 的哈密顿矩阵对角元；B_D 和 B_A 分别表示桥体 B 与给体 D 及受体 A 的相互作用矩阵元；b_v 为第 v 个桥体轨道的能量；E_1、E 和 E_2 分别为电子给体 D 的最高占据轨道，桥体 B 的轨道和受体 A 的最低空轨道的能量。

Larsson[270] 利用扩展 Hückel 方法(EHMO)，并认为电子转移发生时，三种轨道的能量相同，即：

$$E = E_1 = E_2$$

导出电子转移矩阵元：

$$V_{rp} = \sum_v \frac{\left(\sum\limits_{ij} C_{HOMO,i}^{D} H_{ij} C_{vj}^{B}\right)\left(\sum\limits_{mn} C_{LUMO,m}^{A} H_{mn} C_{vn}^{B}\right)}{b_v - E_1} \tag{3-234}$$

式中，$C^{D}_{HOMO,i}$为电子给体最高占据轨道中第 i 个原子轨道的系数；$C^{A}_{LUMO,m}$为电子受体最低空轨道中第 m 个原子轨道的系数；C^{B}_{vj} 和 C^{B}_{vn} 分别是第 v 个桥轨道中与给体相连的桥头原子 j 的轨道系数和与受体相连的桥头原子 n 的轨道系数；H_{ij} 和 H_{mn} 分别表示给体第 i 个原子轨道与桥体第 v 个轨道中第 j 个原子轨道，及受体第 m 个原子轨道与桥体第 v 个轨道中第 n 个原子轨道的相互作用矩阵元，根据 Wolfsberg-Helmholtz 公式[271]有

$$H_{ij} = KS_{ij}(h_{ii} + h_{jj})/2 \tag{3-235}$$

式中，S_{ij} 为原子轨道 i 和 j 的重叠积分；h_{ii} 和 h_{jj} 为第 i 和第 j 个原子轨道的电离能；K 是一个常数，一般取为 1.75。若忽略非相邻原子的相互作用，则式(3-234)中的求和只包括 D-B-A 中相连的四个原子的原子轨道。

(2)吉布斯自由能差 ΔG_0。从电子转移速率常数表达式中，可知吉布斯自由能差 ΔG_0 是一个重要的影响因素。根据热力学公式：

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 + T\Delta S_0 \tag{3-236}$$

由于通常电子转移反应引起的熵变比焓变小得多，所以可忽略不计，则有

$$\Delta G_0 \approx \Delta H_0$$

也就是用反应物与产物生成焓的变化来替代反应吉布斯自由能的变化。

$$\Delta G_0(D^+/D^*) - \Delta G_0(A/A^-) \approx [\Delta H_0(D^+) + \Delta H_0(A^-)] - [\Delta H_0(D^*) + \Delta H_0(A)] \tag{3-237}$$

(3) 重组能 λ。重组能分内外两部分，所谓内重组能是指电子转移过程中核构型从反应物平衡构型(Q_r)变到电荷分离态(Q_p)的平衡构型所需的能量。主要由反应物的键长，键角等的变化引起的。而外重组能则通常是指由溶剂结构变化引起的，也称之为溶剂重组能。以下分别介绍他们的计算方法：

(a) 内重组能 λ_{in}。对内重组能的计算，这里主要介绍三种方法[153,272,273]：

(i) 根据重组能的定义，用胡克定理计算。对振动频率变化可忽略的电子转移体系，其内重组能等于从反应物平衡态变到产物平衡态所引起的核的内坐标变化产生的能量改变的总和，即：

$$\lambda_{in} = \frac{1}{2}\sum_i \overline{f_i}[(Q_i^0)_r - (Q_i^0)_p]^2 \tag{3-238}$$

式中，$\overline{f_i} = 2f_i^r f_i^p/(f_i^r + f_i^p)$表示第 i 个内坐标的平均力常数；$(Q_i^0)_r$ 和$(Q_i^0)_p$ 分别是反应物和产物平衡态的第 i 个内坐标。

(ii) 直接通过体系的双势阱曲线图获得，根据重组能的定义有

$$\lambda_{in} = E_r^p - E_r^r \text{ 或 } \lambda_{in} = E_p^r - E_p^p \tag{3-239}$$

式中，E_r^r 和 E_p^p 分别表示反应物和产物平衡态的能量；E_r^p 是反应物处于产物平衡构型时的能量；E_p^r 为产物处于反应物平衡构型时的能量。如反应物与产物的势能曲线有不同的斜率，则可取这两个值的平均作为体系的内重组能。

(iii) 对桥体结构在电子转移前后变化不大的体系，可以单独计算给体和受体在电子转移前后的能量变化来计算内重组能，如反应物态与产物态的势能曲线的斜率不同，则用平均方法计算：

$$\lambda_{in} = \frac{\lambda_{in,1} + \lambda_{in,2}}{2} \tag{3-240}$$

$$\lambda_{in,1} = E^{D^* BA}(Q_p) - E^{D^* BA}(Q_r) \approx [E^D(Q_p) + E^A(Q_p)] - [E^{D^*}(Q_r) + E^A(Q_r)] \tag{3-241}$$

$$\lambda_{in,2} = E^{D^+ BA^-}(Q_r) - E^{D^+ BA^-}(Q_p) \approx [E^{D^+}(Q_p) + E^{A^-}(Q_r)] - [E^{D^+}(Q_p) + E^{A^-}(Q_p)] \tag{3-242}$$

(b) 溶剂重组能 λ_{out}。溶剂重组能一般采用 Marcus 连续介质双球模型公式[式(3-203)]计算[136]。但对准一维共轭体系，双球模型不太适合，Pourtois 等[274]采用椭球孔穴模型，得到的溶剂重组能计算公式是

$$\lambda_{out} = \frac{e^2}{2}(\varepsilon_{op}^{-1} - \varepsilon_s^{-1})[(r_x r_y r_z)_D^{-1/3} + (r_x r_y r_z)_A^{-1/3} - 2/R] \tag{3-243}$$

式中，r_x，r_y 和 r_z 是椭球拟合坐标。

3.2.4 能量转移与电子转移的对比

从 3.1 节与本节所述可知，能量转移和电子转移都可视为反应物态与产物态间的无辐射跃迁。但从反应物与产物的状态，反应的机制，反应速率常数与给体-受体间距离的关系，及溶剂的影响等又有许多不同，现将其归纳于表 3.3。

表 3.3 能量转移与电子转移的对比

项目	能量转移	电子转移
反应物状态	能量给体 D 处于激发态 能量受体 A 处于基态	电子给体 D 和受体 A 均 可处于激发态也可处于基态
产物状态	能量给体 D 处于基态 能量受体 A 处于激发态	形成电荷分离态 不再有激发态存在
D-A 间距离范围	从几埃到 100Å	从几埃到几十埃
速率常数与 D-A 间距离的关系	Förster(库仑)机制 $k_{en}^{d-d} \propto R_{DA}^{6}$ Dexter(交换)机制 $k_{en}^{e} \propto \exp(-\alpha R_{DA})$	$k_{el} \propto \exp(-\beta R_{DA})$
溶剂效应	非极化溶剂有利于能量转移	极性溶剂有利于电子转移

3.3 能量转移与电子转移的竞争

3.3.1 引言

在前面第 3.1 节和第 3.2 节中已分别讨论了能量转移和电子转移的理论与研究方法。实际上，这两者之间的关系是非常密切的。有时它们并存于一个体系中，彼此相互竞争。本节将从能量转移与电子转移之间的关系及相互竞争的角度作进一步的分析与讨论。

众所周知，能量转移和电子转移在自然界的光合作用以及人工利用太阳能，特别是太阳能的光化学转化方面起着基础性的重要作用。因而当前在均相和非均相体系中的光诱导能量转移和电子转移研究非常活跃，尤其是在超分子体系中[275,276]。为便于讨论，本节将以双组分体系为例进行分析。

3.3.2　双组分体系中的能量转移和电子转移

我们以D和A分别代表能量或电子的给体与受体。一般说，在由D和A组成的双组分体系中存在四种不同的电子状态，即基态，两个定域的激发态和一个电荷转移态，如图3.9所示。

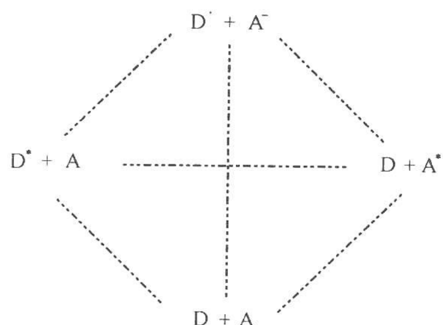


图 3.9　双组分体系的四种电子态

应当说明的是图3.9中没有考虑定域激发态的自旋多重度及另一种极性相反的电荷转移态。而在实际情况中，还可能出现激发的非定域和电荷的部分转移。此外，这三种激发态的能量相对次序随所研究的体系而异，并决定着体系所显示的行为。

1. 电子能量转移

当图3.9中两个定域激发态的能量低于电荷转移态的能量时，则两组分体系的激发(图3.10中的过程1)可引起组分间的电子能量转移(图3.10中的过程2)。通常用于确定这一过程的实验方法是监测被激发组分(D^*)能量发射的猝灭和另一个组分(A)的敏化发射(图3.10中的过程3)。

2. 光诱导电子转移

光诱导电子转移过程可以是一个一步过程，也可以是一个两步过程。

1）电荷转移吸收

电荷转移吸收是指体系吸收一个光子后，由基态经直接的光学跃迁而形成电子转移激发态，如图3.11所示。可见这是一个一步过程。

在光谱中，一般称之为电荷转移带或价间转移带，该吸收带的强度反映体系组分间电子耦合的程度。通常，几个波数的耦合就足以引起快速无辐射电子转移，但只有在耦合达到数百个波数的体系中，才能观测到电荷转移吸收。如在由短的桥键连接的有机双组分体系和有强离域桥配位体的双金属体系中。

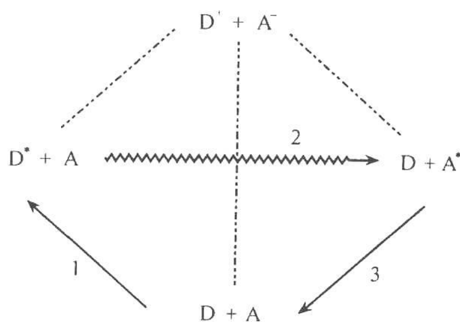


图 3.10　电子能量转移

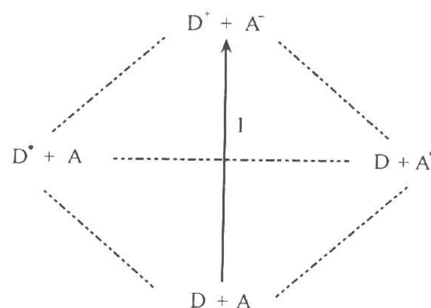


图 3.11　电荷转移吸收

2）两步电荷转移[277,278]

当电荷转移态的能量低于定域激发态时，则体系吸收一个光子后，首先由基态达到定

域激发态，然后再经无辐射过程形成电荷转移态，如图 3.12 所示。显然，这是一个两步过程。通常紧接着发生的是快速电荷重组(图 3.12 中的过程 3)。因此，必须用超快速光谱技术才能检测到这种电荷转移态。

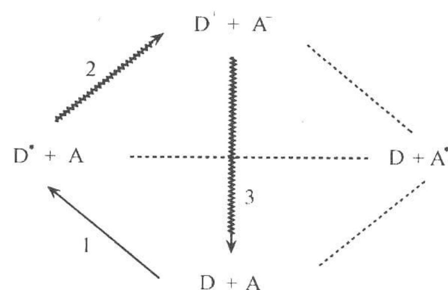


图 3.12 两步电荷转移

3. 电荷转移发光

电荷转移发光是电荷转移吸收(图 3.11)的逆辐射过程(图 3.13 中的过程 4)。图 3.13 中的过程 1、过程 2 和过程 3 已在两步电荷转移中讨论。电荷转移发光是与无辐射电荷重组(过程 3)相竞争的。因此，高放能体系中，由于它不利于无辐射电荷重组，因而使电荷转移发光过程更有效。

电荷转移发光与激基复合物的发光十分类似，其光谱为无结构的宽带，并具有正溶剂效应。因此，如何区分这两种发光过程是一个十分重要的问题[279]。

4. 化学发光电荷复合

当体系的定域激发态能量低于电荷转移态，而且电荷转移吸收又有足够的强度时，电荷转移态有两种去活的途径：直接的电荷复合回到基态(图 3.14 中的过程 2)以及电荷复合形成能量较低的定域激发态(图 3.14 中的过程 3)。在后一种情况中，定域激发态的形成是通过它的发射来检测的(图 3.14 中的过程 4)。而化学发光电荷复合的名称也是由此而得来的。这两种去活途径的选择由动力学因素决定，如直接途径(过程 2)处于高“反转”区，则有利于化学发光电荷复合途径[280]。

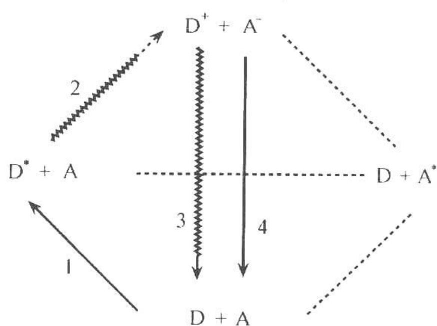


图 3.13 电荷转移发光

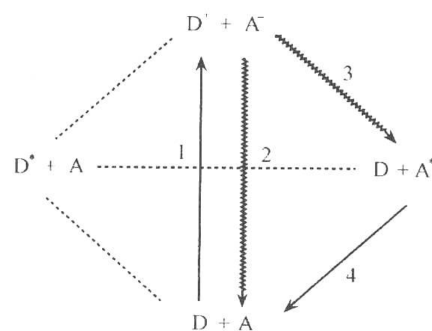


图 3.14 化学发光电荷复合

3.3.3 能量转移理论

在本章第 3.1 节中已就能量转移的理论机制进行了详细论述。为便于阐述能量转移与电子转移的竞争，这里再作一简要回顾。

1. 经典的能量转移理论

电子能量从自旋多重度为 a 的激发态给体 D^* 转移到自旋多重度为 b 的受体 A 的过程可表示为



$$ {}^{a}D^{*} + {}^{b}A \rightarrow {}^{c}D + {}^{d}A^{*} \tag{3-244} $$

式中，星号 * 表示电子激发态。根据 Förster 理论[22]，以多极机制进行的激发态能量转移的速率常数(k_{en}^{c})可表示为给体-受体间距离 R 的函数：

$$ k_{en}^{c} = \frac{1}{\tau_0}\left(\frac{R_0}{R}\right)^{n} \tag{3-245} $$

式中，n 对偶极-偶极、偶极-四极和四极-四极相互作用分别等于 6、8 和 10；τ_0 是无受体(猝灭剂)存在时的激发态寿命；R_0 称为临界距离，即当给体与受体间距离为 R_0 时，能量转移速率常数等于激发态给体自发衰减的速率常数，即：

$$ k_{en}^{c}(R_0) = \frac{1}{\tau_0} \tag{3-246} $$

偶极-偶极能量转移的自旋选择定则是多重度：

$$ a = c \qquad b = d \tag{3-247} $$

也即无论对给体还是受体而言，在跃迁过程中自旋多重度都是不变的。然而，正如 3.1 节中所指出的，自旋选择定则本身不是严格的。因而，当给体跃迁是自旋禁阻时(即 $a \neq c$)，如 $a=3$，$c=1$，由于激发态给体寿命增加使这种自旋禁阻的能量转移过程仍可能发生。

另外，根据 Dexter 理论[27]，以交换作用机制进行的能量转移过程的速率常数(k_{en}^{c})可表示为

$$ k_{en}^{e}(R) = k_0 \exp(-2R/L) \tag{3-248} $$

式中，k_0 是一个与特定的轨道相互作用和光谱重叠积分有关的参数；L 定义为体系始态与终态分子轨道范德华半径的平均值；R 则是给体与受体间距离。

类似于式(3-245)，可定义一个临界距离 R_0，并有

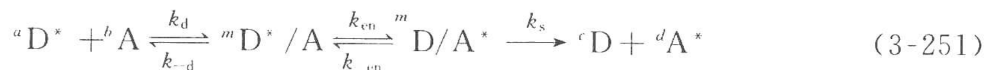
$$ k_{en}^{c}(R_0) = \tau_0^{-1} \tag{3-249} $$

则式(3-248)又可表示为

$$ k_{en}^{c}(R) = \frac{1}{\tau_0}\exp[-2(R-R_0)/L] \tag{3-250} $$

2. 经相遇复合物的能量转移

当体系的能量转移过程经过相遇复合物时，式(3-244)可改写为



$$ {}^{a}D^{*} + {}^{b}A \underset{k_{-d}}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} {}^{m}D^{*}/A \underset{k_{-en}}{\overset{k_{en}}{\rightleftharpoons}} {}^{m}D/A^{*} \xrightarrow{k_s} {}^{c}D + {}^{d}A^{*} \tag{3-251} $$

式中，k_d 和 k_{-d} 分别是正向与反向扩散控制的速率常数；k_{en} 和 k_{-en} 分别表示正向与反向的能量转移速率常数；k_s 为相遇复合物的离解速率常数。根据自旋角动量的矢量加和定则可知，相遇复合物的自旋多重度 m 可取下列数值：

$$ m = a+b-1,\ a+b-3,\ \cdots,\ |a-b|+1 \tag{3-252} $$

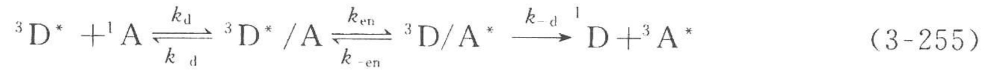
根据 Wigner 自旋选择定则[17]，仅当式(3-252)中至少有一个 m 值与式(3-253)：

$$ m = c+d-1,\ c+d-3,\ \cdots,\ |c-d|+1 \tag{3-253} $$

中的值相同时，形成 ${}^{c}D + {}^{d}A^{*}$ 的能量转移过程才是允许的。对通过相遇复合物的猝灭过程服从一个自旋统计因子 S_m[281]：

$$ S_m = \sum m / ab \tag{3-254} $$

式中，求和是对所有式(3-252)与式(3-253)相同的 m 值，如三重态-三重态能量转移过程：

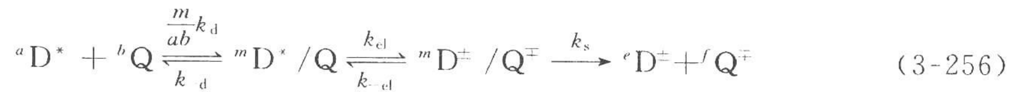


$$^3D^* + ^1A \underset{k_{-d}}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} {}^3D^*/A \underset{k_{-en}}{\overset{k_{en}}{\rightleftharpoons}} {}^3D/A^* \xrightarrow{k_{-d}} {}^1D + ^3A^* \qquad (3\text{-}255)$$

是自旋允许的能量转移过程，并有 $S_m = 1$。因为只有一个共同的多重度，即三重态($m=3$)是可能的。

3.3.4 电子转移过程

由电子转移引起的电子激发态猝灭过程与交换作用引起的能量转移过程式(3-251)有极类似的表示形式：



$$^aD^* + ^bQ \underset{k_{-d}}{\overset{\frac{m}{ab}k_d}{\rightleftharpoons}} {}^mD^*/Q \underset{k_{-el}}{\overset{k_{el}}{\rightleftharpoons}} {}^mD^{\pm}/Q^{\mp} \xrightarrow{k_s} {}^eD^{\pm} + ^fQ^{\mp} \qquad (3\text{-}256)$$

式中，k_{el}和 k_{-el}分别为正向与反向电子转移速率常数。为满足自旋选择定则，必须使下列允许的 m 值：

$$m = e + f - 1,\ e + f - 3,\ \cdots,\ |e - f| + 1 \qquad (3\text{-}257)$$

中至少有一个与式(3-252)中的相同。

3.3.5 能量转移与电子转移的一般动力学处理

将稳态近似用于方程(3-251)和方程(3-256)中的相遇复合物，得到猝灭速率常数为

$$k_q = \frac{\frac{m}{ab}k_d^m k_Q}{k_{-d} + {}^m k_Q} \qquad (3\text{-}258)$$

式中，

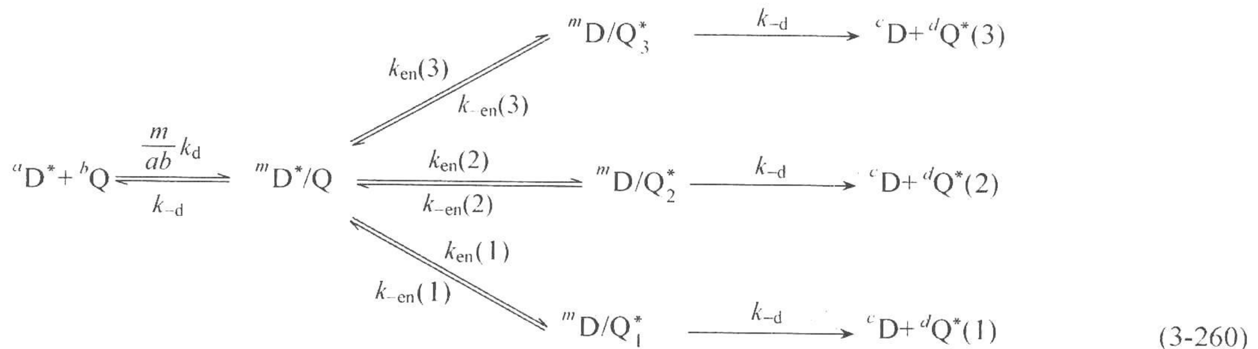
$$^m k_Q = \frac{k_{ex} \cdot k_s}{k_{-ex} + k_s} \qquad (3\text{-}259)$$

其中，k_{ex}和 k_{-ex}分别代表正向和反向能量转移或电子转移速率常数。

3.3.6 能量向多个激发态转移

1. 相遇复合物有相同多重度的转移

对这类能量转移，我们一般可写成：



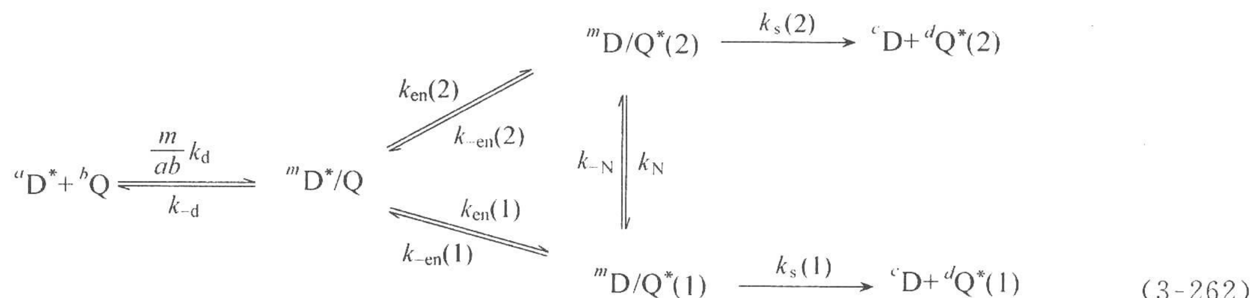
(3-260)

对先后两种相遇复合物经稳态近似处理得到：

$$ {}^{m}k_{q} = \frac{m}{ab} \frac{k_{d} \sum {}^{m}k_{Q(i)}}{k_{-d} + \sum {}^{m}k_{Q(i)}} \tag{3-261} $$

式中对应每个受体态 ${}^{d}Q^{*}(i)$的 ${}^{m}k_{Q(i)}$ 值可用式(3-259)求得。

在不同能量的${}^{m}D/Q^{*}(i)$态间还可以发生无辐射转移，对一个最简单的只有两个耦合的${}^{m}D/Q^{*}(i)$态的体系可表示为



(3-262)

k_{N} 和 k_{-N}为无辐射转移速率常数，将稳态近似用于式(3-262)，同样得到方程(3-261)，但此时式中的 $\sum {}^{m}k_{Q(i)}$ 为

$$ \sum {}^{m}k_{Q(i)} = \frac{k_{en}(1)[k_{s}(1) + k_{s}(2)k_{-N}\tau_{2}]}{[k_{-en}(1) + k_{s}(1)] + k_{-N}\tau_{2}[k_{-en}(2) + k_{s}(2)]} + \frac{k_{en}(2)[k_{s}(2) + k_{s}(1)k_{N}\tau_{1}]}{[k_{-en}(2) + k_{s}(2)] + k_{N}\tau_{1}[k_{-en}(1) + k_{s}(1)]} \tag{3-263} $$

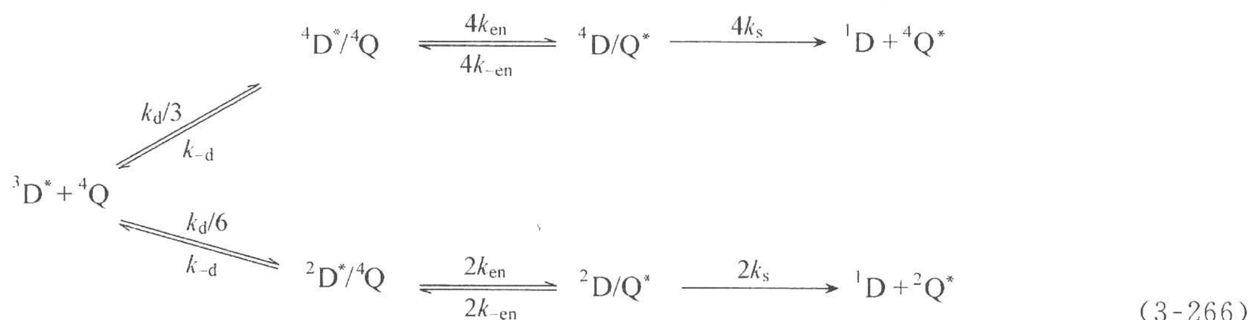
式中，

$$ \tau_{1} = [k_{-en}(1) + k_{s}(1) + k_{-N}]^{-1} \tag{3-264} $$

$$ \tau_{2} = [k_{-en}(2) + k_{s}(2) + k_{-N}]^{-1} \tag{3-265} $$

2. 相遇复合物具有不同多重度的转移

作为一个例子，当一个激发三重态的能量给体被一个基态为四重态的铬复合物$Cr(acac)_{3}$猝灭时，其相遇复合物具有激发双重态和激发四重态两种，可写成：



(3-266)

一般说，总的猝灭速率常数可表示为

$$ k_{q} = \sum {}^{m}k_{q} \tag{3-267} $$

所以对上例中 $C_{r}(acac)_{3}$ 产生的猝灭速率常数为：

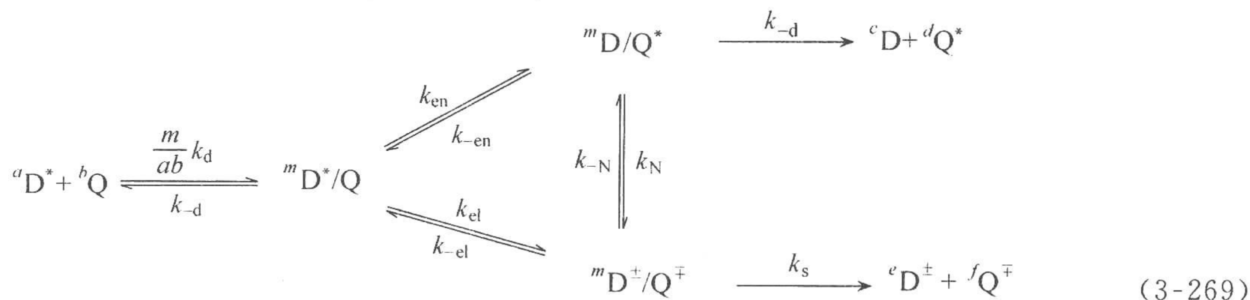
$$ k_{q} = {}^{2}k_{q} + {}^{4}k_{q} \tag{3-268} $$

式中，${}^{2}k_{q}$ 和${}^{4}k_{q}$ 可根据式(3-258)和式(3-259)求得。

3.3.7 能量转移与电子转移的竞争

在液体溶液中，能量转移和电子转移是激发态猝灭的重要机制，这两种过程常是并存

而竞争发生的。在最简单的情况下可表示为



$$(3\text{-}269)$$

式(3-269)与式(3-262)十分相似。利用稳态近似同样可得

$$k_q = \frac{m}{ab}\frac{k_d({}^m k_{el} + {}^m k_{en})}{k_{-d} + {}^m k_{el} + {}^m k_{en}} \tag{3-270}$$

式中，

$${}^m k_{el} = \frac{k_{el}(k_s + k_{-d}k_{-N}\tau_2)}{k_{-el} + k_s + k_{-N}\tau_2(k_{-en} + k_{-d})} \tag{3-271}$$

$${}^m k_{en} = \frac{k_{en}(k_{-d} + k_s k_N \tau_1)}{k_{-en} + k_{-d} + k_N\tau_1(k_{-el} + k_s)} \tag{3-272}$$

其中

$$\tau_1 = [k_{-el} + k_s + k_{-N}]^{-1} \tag{3-273}$$

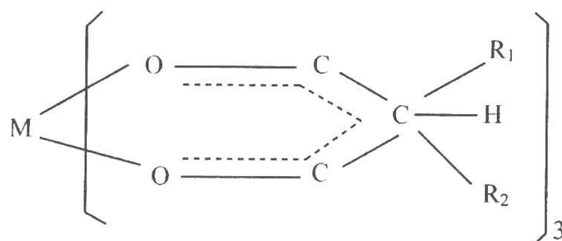
$$\tau_2 = [k_{-en} + k_{-d} + k_N]^{-1} \tag{3-274}$$

在式(3-269)中，后继复合物$^m D/Q^*$和$^m D^{\pm}/Q$间无辐射跃迁已考虑在内。它们对能量转移产物或电子转移产物的产率有显著影响，但我们不可能从猝灭实验中将它们单独分离出来[282]。无辐射跃迁 k_N 和 k_{-N} 的净结果是增加能量较低的产物的产率。

3.3.8 能量转移与电子转移竞争的实例

能量转移与电子转移竞争的例子有很多[283~292]。这里我们仅以 Wilkinson 等的研究[283~286,293]为例作简要说明。

Wilkinson 等以一系列 Cr(Ⅲ)和 Fe(Ⅲ)反式-β-双酮：



为猝灭剂，在十五种不同的有机分子三重态的苯溶液中，用纳秒级闪光光解技术测定猝灭速率常数。部分结果示于图 3.15 和图 3.16。

从图中我们可清楚看到 $Cr(acac)_3$、$Cr(dmp)_3$[283] 和 $Fe(acac)_3$[284] 通过能量转移而引起的猝灭，以及猝灭速率常数(k_q)与给体三重态能量[$E(T)$]的关系。

当我们用 $Cr(hfac)_3$ 和 $Fe(tfac)_3$ 作为猝灭剂时，猝灭速率常数与给体三重态能量的关系分别与用 $Cr(acac)_3$ 和 $Fe(acac)_3$ 的有所不同。主要有：

(1) 有些三重态给体的 k_q 值与被猝灭的三重态能量不相关，猝灭速率下降。

(2) 当以 $Cr(hfac)_3$ 作为猝灭剂时，能量 $E(T)$小于猝灭剂最低激发态能量 $E(^2E_g)$的

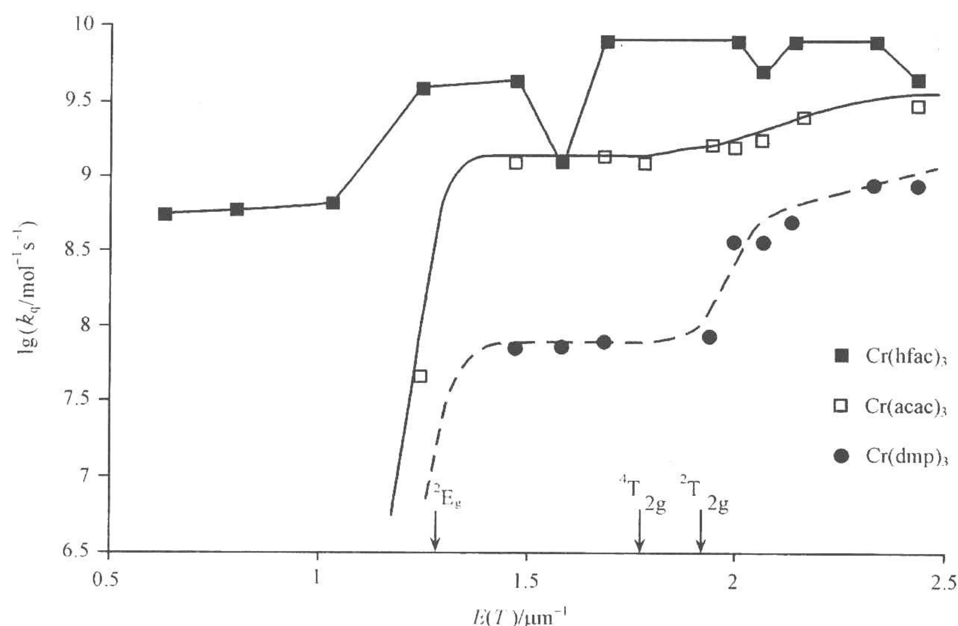


图 3.15　苯溶液中被 $Cr(acac)_3(R_1=CH_3, R_2=CH_3)$, $Cr(dmp)_3[R_1=C(CH_3)_3, R_2=C(CH_3)_3]$ 和 $Cr(hfac)_3(R_1=CF_3, R_2=CF_3)$ 猝灭的三重态能量 $E(T)$ 和猝灭速率常数 k_q 的关系（引自文献[282]）

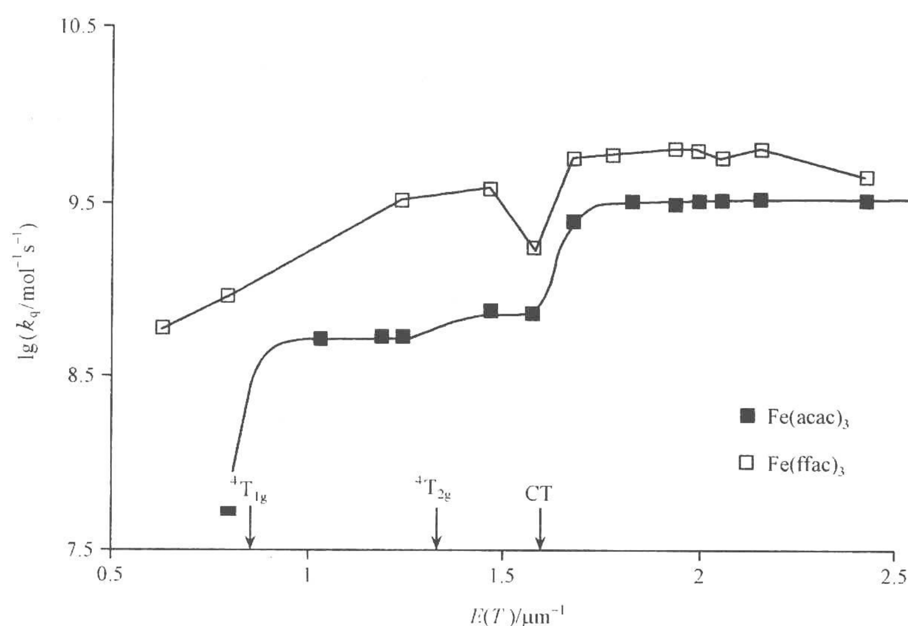


图 3.16　苯溶液中被 $Fe(acac)_3(R_1=CH_3, R_2=CH_3)$ 和 $Fe(tfac)_3(R_1=CF_3, R_2=CH_3)$ 猝灭的三重态能量 $E(T)$ 和猝灭速率常数 k_q 的关系（引自文献[282]）

给体仍能被相当有效地猝灭。同样，以 $Fe(tfac)_3$ 作为猝灭剂时，也能猝灭能量小于猝灭剂最低激发态能量 $E(^4T_{1g})$ 的给体。

(3) 许多猝灭速率常数超过了吸热型能量转移所预期的最大速率常数。

这些都充分说明了以 $Cr(hfac)_3$ 和 $Fe(tfac)_3$ 为猝灭剂的猝灭机制与用 $Cr(acac)_3$ 和 $Fe(acac)_3$ 为猝灭剂的是不同的。前者正是能量转移与电子转移并存的竞争体系，而后者则是纯能量转移引起猝灭的体系。

参考文献

[1] Cario G, Franck J. Sensitized fluorescence of gases. Z Phys, 1923,17:202

[2] Turro N J. Triplet-triplet excitation transfer in fluid solution. J Chem Ed,1966,43:13

[3] Anders A. Energy transfer in nucleie acid-dye complexes. Opt Commun,1978,26:339

[4] Das P K, Encinas M V, Scarano J C. Intramolecular energy transfer in polymers containing benzoyl and naphthalene moieties. J Photochem, 1980,12:357

[5] Haas E, Katchalski-Katzir E, Steiberg I Z. Brownian motion of the ends of oligopeptidechains in solution as estimated by energy transfer between the chain ends. Biopolymers,1978,17:11

[6] Haas E, Katchalski-Katzir E, Steiberg I Z. Effect of the orientation of donor and acceptor on the probability of energy transfer involving electronic transitions of mixed polarization. Biochemistry, 1978,17:5064

[7] Speisor S. Novel aspects of intermolecular and intramclecular electionic energy transfer in solution. J Photochem,1983,22:195

[8] Turro N J. Modern molecular photochemistry. London: Benjamin/Cummings Publishing Co Inc. ,1978

[9] Agranovich V M, Galanin M D. Electronic excitation energy transfer in condensed matter. North Holland Amsterdam, 1982

[10] De Schryver F C, Boens N, Put T. Excited state behavior of some bichromophoric systems. Adv Photochem, 1977,10:359

[11] Lamola A A. Energy transfer and organic photochenistry. New York Interscience, 1969

[12] Birks J G. Photophysics of aromatic molecules. New York: John Wiley, 1970

[13] Burshtein A I. Energy transfer kinetics in diordered systems. J Lumin,1985,34:167

[14] Bojarski C, Sienicki K. *In*: Rabeck J F. Photochemistry and photophysics. Vol. 1. Boca Ralon FL: CRC Press, 1990

[15] Speiser S. Photophysics and mechanisms of intramolencular electronic energy transfer in bichromophoric molecular systerms solution and supersonic jet studies. Chem Rev,1996,96:1953

[16] Alwattar A H, Lumb M D, Birks J B. Organic molecular photophysics, Vol. 1, New York: Wiley, 1973

[17] Wigner E, Witmer E E. Molecular spectra of diatomic molecules in modern quantum-mechanics. Z Phys,1928,51:859

[18] Förster Th. *In*: Florkin M, Stotz E H. Comprehensive biochemistry. Vol. 22, Chapt 2. Elsevier Amsterdam,1967

[19] Born M, Oppenheimer J R. Quantum theory of molecules. Ann Phys,1927,84:457

[20] Dirac P A M. The principles of quantum mechanics. Oxford, 1958

[21] Förster Th. Zwischenmolekular eneryiewanderung und fluoreszenze. Ann Phys (Leipzip),1948, 2:55

[22] Förster Th. Transfer mechanisms of electronic excitation. Discuss Faraday Soc,1959,27:7

[23] Förster Th. *In*: Sinanoglu O. Modern quantum chemistry. New York: Academic Press, Vol. 3, 1965

[24] Robinson G W. Excited states. *In*: Lim E C. New York: Academic Press,1974. 1

[25] Lin S H. Isotope effect energy gap law and temperature effect in resonance energy transfer. Mol Phys,1971,2:853

[26] Berlman I B. Energy transfer parameters of aromatic compounds. New York: Academic Press, 1973
[27] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids. J Chem Phys, 1953, 21: 836
[28] Inokuti M, Hirayama F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on domor luminescence. J Chem Phys, 1965, 43: 1978
[29] Goessele U, Hauser M, Klein U K A et al. Diffusion and long-range energy transfer. Chem Phys Lette, 1975, 34: 519
[30] Pilling M J, Rice S A. Long range energy transfer by dipole-dipole and exchange interactions in rigid media and in liquids. J Chem Soc Faraday Trans, 1976, 72: 792
[31] Hauser M, Klein U K A, Goessele U. Extension of Forster's theory of long-range energy transfer to donor-acceptor pairs in systems of molecular dimesions. Z Phys Chem, 1976, 101: 255
[32] Yokota M, Tamimoto O. Effects of diffusion on energy transfer by resonance. J Phys Soc Jpn, 1967, 22: 779
[33] Nakashima N, Kume Y, Mataga N. Electronic excitation transfer between the same kind of excited molecules in rigid solvents under high-density excitation with lasers. J Phys Chem, 1975, 79: 1788
[34] Tamai N, Yamazaki T, Yamazaki I. Diffusion effect on excitation energy transfer in solution: analysis by means of picosecond time-resolved fluorimeter. Chem Phys Lett, 1985, 120: 24
[35] Ali M A, Ahmed S A. Comprehensive examination of radiationless energy transfer models in dyes: comparisons of theory and experiment. J Chem Phys, 1989, 90: 1484
[36] Kinosita K Jr, Konyama T, Ikegami A. Criteria for the rapid diffusion limit of fluorescence energy transfer. J Chem Phys, 1987, 86: 3273
[37] Allinger K, Blumen A. On the direct energy transfer via exchange to moving acceptors. J Chem Phys, 1981, 25: 2762
[38] Sipp B, Voltz R. Dynamics of excitaiton transfer in solution: short range reactive and caging effects. J Chem Phys, 1985, 83: 157
[39] Levy S T, Rubin M B, Speiser S. Orintational effects in intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecules. J Photochem Photobiol A: Chem, 1992, 66: 159
[40] Levy S T, Rubin M B, Speiser S. Photophysics of cyclic-α-diketone aromatic ring bichromophoric molecules structures spectra and intramolecular electronic energy transfer. J Am Chem Soc 1992, 114: 10747
[41] Levy S T, Speiser S. Calculation of the exchange integral for shortrange intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecules. J Chem Phys, 1992, 96: 3585
[42] Michl J, Bonacic-Kouteeky V. Electronic aspects of organic photochemistry. New York: Wiley, 1990
[43] Saigusa H, Sun S, Lim E C. Size and excess vibrational energy dependence of excimer formation in naphthalene clusters. J Phys Chem, 1992, 96: 2083
[44] Saigusa H, Sun S, Lim E C. Excimer formation dynamics in pure and mixed naphthalene clusters. J Chem Phys, 1992, 97: 9072
[45] Cai J, Lim E C. Intramdecular photoassociation and photoinduced charge transfer in bridged diaryl compounds, 3. Intramolecular triplet exciplex fromation in fluid solutions of N-phenyl-2-naphthylamine. J Phys Chem, 1992, 96: 8265
[46] Cai J, Lim E C. Time-resolved emission studies of intramolecular triplet excimer formation in fluid solutions of dibenzopyrrole dibenzofuran and dibenzothiophene. J Chem Phys, 1992, 97: 3892

[47] Smith T A, Shipp D A, Sholes G D et al. Excimer kinetics in di(naphthyl) propane. Photochem Photobol A: Chem, 1994,80:177

[48] Fox M A, Chanon M. Photoinduced electron transfer. Vol. 1～4. New York: Elsevier, 1988

[49] Bolton J R, Mataga N, Mclendon G. Electron transfer in inorganic organic and biological systems. Adv Chem, Ser 221, Washington D C: American Chemical Society, 1989

[50] Newton M D. Quantum chemical probes of clectron-transfer kinetics: The nature of donor-acceptor inleractions. Chem Rev, 1991,91:767

[51] Jordan K D, Paddon-Row M N. Analysis of the interactions responsible for long-range through-bond-mediated electronic coupling between remote chromophores attached to rigid polynorbornyl bridges. Chem Rev, 1992,92:395

[52] Zelent B, Messier P, Ganthier S et al. Photophysics of photoconducting polymers with pendant bichromophores II Electron and tnergy transfer photoprocesses in several carbazole-fluorene donor-acceptor bichromophoric systems based on the monomeric reference compounds. Photochem Photobiol A: Chem, 1990,52:165

[53] Gravel D, Gauthier S, Brisse F et al. Synthesis, electronic spectroscopy and evaluation of photoconducting oligomers with pendant bichromophores. Part 1. Influence of donor-acceptor orbital overlap on aggregate emission and photoactivity. Can J Chem, 1990,68:908

[54] Kramers H A. The interaction of magnetogenic atoms in paramagnetic crystals. Physica, 1934, 1:182

[55] Halpern J, Orgel L E. Theory of electron transfer between metal ions in bridged systems. Discussions Faraday Soc, 1960,29:32

[56] McConnell H M. Intramolecular charge transfer in aromatic free radicals. J Chem Phys, 1961,35: 508

[57] Lin S H. Rate of interconversion of electronic and vibrational energy. J Chem Phys, 1966,44:3759

[58] Lin S H, Bersohn R. Effect of partial deuteration and temperature on triplet-state lifetimes. J Chem Phys, 1966,48:2732

[59] Lin S H. Radiationless transitions in isolated molecules. J Chem Phys, 1973, 58:5760

[60] Islampour R, Alden R G, Lin S H et al. Effect of temperature, energy gap and distortion of potetial surfaces on photoinduced intramodecular electron transfer. J Phys Chem, 1993,97:6793

[61] Scholes G D, Clayton A H A, Ghiggino K P. On the rate of radiationless intermolecular energy transfer. J Chem Phys, 1992,97:7405

[62] Scholes G D, Ghiggino K P. Rate expressions for excitation transfer: I. Radiationless transition. J Chem Phys, 1994,101:1251

[63] Harcourt R D, Scholes G D, Ghiggino K P. Rate expressions for excitation transfer: II Electronic considerations of direct and through-configuration exciton resonance interactions. J Chem Phys, 1994,101:10521

[64] Scholes G D, Harcourt R D, Ghiggino K P. Rate expressions for excitation transfer: III An ab initio study of electronic factors in excitation transfer and exciton resonance interactions. J Chem Phys, 1995,102:9574

[65] Scholes G D, Ghiggino K P. Electronic interactions and interchromophere excitation transfer. J Phys Chem, 1994,98:4580

[66] Scholes G D, Ghiggino K P. Rate expressions for excitation transfer: IV Energy migration and superexchange phenomena. J Chem Phys, 1995,103:8873

[67] Frenkel J. The transformation of light into heat in solids, II. Phys Rev, 1931,37:1276

[68] Kasha M, Rawls H R, EL-Bayoumi M A. The exciton model in molecular spectroscopy. Pure Appl Chem, 1965,11:371

[69] Pealstein R M. *In*: Govindjee V de Ven. Photosysthesis. Vol. 1, Chapt 7. New York: Academic Press, 1982

[70] Tinoco I. The exciton contribution to the optical rotation of polymers. Radiat Res, 1963,20:133

[71] Stryer L, Haugland R P. Energy transfer: a spectroscopic ruler. Proc Natl Acad Sci U. S. A., 1967,58:719

[72] Haugland R P, Yguerabide J, Stryer L. Dependence of the kinetics of singlet-singlet energy transfer on spectral overlap. Proc Natl Acad Sci U. S. A., 1969,63:23

[73] Speiser S, Katraro R, Welner S et al. Intramolecular electronic energy transfer in 1,8(6',7'-dioxo-dodecamthylene). Chem Phys Lett, 1979,61:199

[74] Getz D, Ron A, Speiser S et al. Dual fluorescence and intramolecular electronic energy transfer in a bichromophoric molecule. J Phys Chem, 1980,84:768

[75] Getz D, Ron A, Speiser S. Intramolecular energy transfer from a vibronic state in a bichromophoric molecule. J Mol Struct, 1980,61:61

[76] Hassoon S, Lustig H, Spesier S et al. Molecular structure effects in intramolecular electronic energy transfer. Chem Phys Lett, 1983,98:345

[77] Hassoon S, Lustig H, Spesier S et al. The mechanism of short-range intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecules. J Phys Chem, 1984,88:6367

[78] Speiser S, Hassoon S, Rubin M B. The mechanism of short-range intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecules, 2. Triplet-triplet transfer. J Phys Chem, 1986,90:5085

[79] Levy S T, Speiser S. Calculation of the exchange integral for shortrange intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecules. J Chem Phys, 1992,96:3583

[80] Speiser S, Katriel J. Intramolecular electronic energy transfer via exchange interaction in bichromophoric molecules. Chem Phys Lett, 1983,102:88

[81] Zimmerman H E, Goldman T D, Hirzel T K et al. Rod-like organic molecules, energy-transfer studies using single-photon counting. J Org Chem, 1980,45:3933

[82] Oevering H, Verhoeven J W, Paddon-Row M N et al. Long-range exchange contribution to singlet-singlet energy transfer in a series of rigid bichromophric molecules. Chem Phys Lett, 1988,143:488

[83] Oevering H, Verhoeven J W, Paddon-Row M N et al. On a long-range exchange mechanism for energy transfer in rigid bichromophoric molecules. Chem Phys Lett, 1988,150:179

[84] Verhoeven J W. Electron transport via saturated hydrocarbon bridges 'exciplex' emission from flexible, rigid and semiflexible bichromophores. Pure Appl Chem, 1990,62:1585

[85] Kroon J, Oliver A M, Verhoeven J W et al. Observation of a remarkable dependence of the rate of singlet-singlet energy transfer on the cofiguration of the hydrocarbon bridge in bichromophoric systems. J Am Chem Soc, 1990,112:4868

[86] Rabinowitch E, Epstein L F. Polymerization of dyestuffs in solution, Thionine and methylene blue. J Am Chem Soc, 1941,63:69

[87] Lavorel J. Influence of concentration on the basorption spectrum and the action spectrum of fluorescence of dye solutions. J Phys Chem, 1957,61:1600

[88] Lavorel J. Influence of concentration on the absorption spectrum and the action spectrum of fluorescence of dye solutions. J Chem Phys, 1958,55:905

[89] Scheibe G. Variability of absorption spectra of some sensitizing dye and its cause. Angew Chem, 1936, 49: 563
[90] Scheibe G. The variation of absorption spectra in solutions and the side valences as its cause. Angew Chem, 1937, 50: 212
[91] Jelley E E. Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state. Nature, 1936, 138: 1009
[92] Jelley E E. Molecular nematic and crystal states of 1, 1′-diethyl-ψ-cyanine chloride. Nature, 1937, 139: 631
[93] Hochstrasser R M. Spectral effects of strong exciton coupling in the lowest electronic transition of perylene. J Chem Phys, 1964, 40: 2559
[94] Craig D P. The polarized spectrum of anthracene II. Weak transitions and second-order crystal field perturbations. J Chem Soc, 1955, 772302
[95] Jung J, Song P S, Paxton R J et al. Molecular topography of the phycocyanin photoreceptor from chroomonas species. Biochemistry, 1980, 19: 24
[96] Sauer K, Scheer H. Excitation transfer in C-phycocyanin Forster transfer rate and exciton calculations based on new crystal structure data for C-phycocyanins fron Agmenellum quadruplicatum and Mastigocladus laminosus. Biochim Biophys Acta, 1988, 936: 157
[97] Csatorday K, MacColl R, Csizmadia V et al. Exciton interaction in allophycocyanin. Biochemistry, 1984, 23: 6466
[98] Jablonski A. Theory of the polarization of photoluminescence of colored solutions. Z Phys, 1935, 96: 236
[99] Demidov A A. Determination of fluorescence polarization of double chromohopore complex. J Theor Biol, 1994, 170: 355
[100] Zichendraht-Wendelstadt B, Friedrich J, Rudiger W. Spectal characterization of monomeric c-phycoerythrin from Pseudanabaena W1173 and it's α and β subunits: energy transfer in isolated subunits and c-phycoerythrin. Photochem Photobiol, 1980, 19: 24
[101] Grinvald A, Steinberg I Z. Analysis of fluorescence decay kinetice by the method of least-squares. Anal Biochem, 1974, 59: 583
[102] Isenberg I, Dyson R D, Hanson R. Analysis of fluorescence decay data by the method of monents. Biophys J, 1973, 13: 1090
[103] Helman W P. Analysis of very fast transient luminescence behevior. Int J Radiat Phys Chem, 1971, 3: 283
[104] Gafni A, Modlin R L, Brand L. Analysis of fluorescence decay curves by means of the Laplace transformation. Biophys J, 1975, 15: 263
[105] Valeur B, Moirez J. Analysis of multiexponential decay curves by the method of modulating functions, Application to fluorescence. J Chim Phys, 1973, 70: 500
[106] Ware W R, Doemeny L H, Nemzek T L. Deconvolution of fluorescence and phosphorescence decay curves Least-squares method. J Phys Chem, 1973, 77: 2038
[107] Kuntson J R, Beechem J M, Brand L. Simultaneous analysis of multiple fluorescence decay curves. Chem Phys Lett, 1983, 102: 501
[108] Edelson D. Computer simulation in chemcal kinetics. Science, 1981, 214: 981
[109] Gillespie D T. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. J Phys Chem, 1977, 81: 2340

[110] Gear C W. Numerical initial value problems in ordinary differential equation. Prentice Inc, 1971
[111] Sebban P, Barbet J C. Simulation of the energy migration in the antenna of purple bacteria by using the Monte Carlo method. Photobiochem Photobiophys, 1985,9:167
[112] Demidov A A, Borisov A Yu. Computer simulation of ultrafast processes of energy migration between C-PC chromophores of the blue-green algae Agemenellum quadruplicatum. Proc SPIE-Int Soc Opt Eng,1993,1921(Laser spectroscopy of biomolecules):63
[113] Demidov A A, Borisov A Yu. Numertcal modeling of energy migration in c-phycocyanin of the blue-green alga Agmenellum quadruplicatum. Biofizika, 1993,38:133
[114] Demidov A A, Borisov A Yu. Computer simulation of energy migration in the c-phycocyanin of the blue-green algae Agmenellum quadruplicatum. Biophys J, 1993,64:1375
[115] Zhao J Q, Zhu J C, Jiang L J. Computer simulation on kinetics of primary process in photosynthesis, II. Energy transfer in β subunits and monomers in c-phycocyanins. Science in China, Ser B, 1994,37:831
[116] Zhao J Q, Zhu J C, Jiang L J. Computer simulation on kinetcs of primary process in photosynthesis, III. Energy transfer in trimers and hexamers of c-phycocyanins. Science in China, Ser B, 1994,37:1313
[117] Zhao J Q, Zhu J C, Jiang L J. Computer simulation on kinetics of primary process in photosynthesis, IV. Excitation energy transfer in phycobilisomes from blue-green algae. Science in China, Ser B, 1995,38:39
[118] Zhao J Q, Zhu J C, Jiang L J. Computer simulation on kinetics of primary process in photosynthesis, V. Excitation energy transfer in phycoerythrocyanins. Science in China, Ser B, 1996,39:519
[119] Zhao J Q, Zhu J C, Jiang L J. Study on the energy transfer processes in phycobilisomes from blue-green algae by the use of stochastic simulation approach. BBA, 1995,1229:39
[120] Altmann J A, Beddard G S, Porter G. Energy transfer in a model of the photosynthetic unit. Ciba Found Symp, 1979,61:191
[121] Altmann J A, Beddard G S, Porter G. A theoretical investigation of the dynamics of energy trapping in a two-dimentional model of photosynthetic unit. Chem Phys Lett, 1978, 58: 54
[122] Mikkelsen K V, Ratner M A. Electron tunneling in solid-stat electron-transfer reactions. Chem Rev, 1987,87:113
[123] Johnson M K, King R B, Kurtz D M et al. Electron transfer in biology and the solid state: Inoganic compounds with unusual properties, Advances in chemistry series 226. Am Chem Soc,1990
[124] Clementi E. Modern technique in computational chemistry, Montec-90, IBM Co. Kingston, 1990
[125] Paddon-Row M. Electron and energy transfer. *In*: Vögtle F, stoddart J F, Shibasaki M. Stimulating concepts in chemistry. Wiley, 2000
[126] Kuznetsov A M, Ulstrup J. Eletron transfer in chemistry and biology: An introduction to the theory. Wiley, 1998
[127] Balzani V. Electron transfer in chemistry,Vol. 1～5. Widey-Veff,2001
[128] Kavarnos G J. Fundamentals of photoinduced electron transfer. New York: VCH publishers Inc., 1993
[129] Miller J R, Calcaterra L T, Closs G L. J Am Chem Soc, 1984,106:3047
[130] Sutin N. Prog Inorg Chem, 1983,30:441
[131] 樊美公等. 光化学基本原理与光子学材料科学. 北京：科学出版社,2001
[132] Sutin N. Nuclear, electronic, and frequency factors in electron transfer reactions. Acc Chem Res,

1982,15:275

[133] McCammon J A, Northrup S H, Allison S A. Diffusional dynamics of ligand-receptor association. J Phys Chem, 1986,90:3901

[134] Keizer J. Diffusion effects on rapid bimolecular chemical reactions. Chem Rev, 1987,87:167

[135] Marcus R A. J Chem Phys, 1956,24:979

[136] Marcus R A. J Chem Phys, 1965,43:679

[137] Hush N S. Trans Faraday Soc, 1961,57:155

[138] Hush N S. Electrochim Acta, 1968,13:1005.

[139] Marcus R A, Sutin N. Biochim Biophys Acta, 1985,811:265

[140] Marcus R A. J Chem Phys, 1956,24:966

[141] Marcus R A. Faraday Discuss Chem Soc, 1960,29:21

[142] Marcus R A. J Chem Phys, 1964,41:2624

[143] Siders P, Marcus R A. Quantum effects for electron-transfer reactions in the "inverted region". J Am Chem Soc, 1981,103:748

[144] Levich V G. Dogonzdze R R. Dokl Phys Chem (Engl Transl), 1959,124: 9

[145] Levich V G. Adv Electrochem Electrochem Eng, 1966,4:249

[146] Dogonzdze R R, Kuznetsov A M, Vorotyntsev M A. Phys Stat Sol (b), 1972, 54:125

[147] Dogonzdze R R, Kuznetsov A M, Vorotyntsev M A. Phys Stat Sol (b), 1972, 54:425

[148] Englman R, Jortner J. Mol Phys, 1970, 18: 145

[149] Englman R, Jortner J. J Chem Phys, 1975,63:4358

[150] Dolin S P, German E D, Dogonzdze R R. J Chem Soc Faraday Trans 2, 1977, 73:648

[151] Klamt A, Shuurmann G. J Chem Soc Perkin Trans, 1993,2:799

[152] Lin S H, Fujimura Y, Neusser H J et al. Multiphoton spectroscopy of molecnles. Orlando: Academic press,1984

[153] Newton M D, Sutin N. Ann Rev Phys Chem, 1984,35:437

[154] Newton M D. Int J Quantum Chem Symp, 1980,14:363

[155] Löwdin P O. J Chem Phys, 1950,18:365

[156] Kestner N R, Logan J, Jortner J. Thermal electron transfer reactions in polar solvents. J Phys Chem, 1974,78:2148

[157] Ulstrup J. Charge transfer process in condensed media. New York: Springer, 1979

[158] Devault D. Quantum-mechanical tunneling in biological systems. New York: Cambridge University, 1984

[159] Brunschwig B S, Logan J, Newton M D et al. A semiclassical treatment of electron-exchange reactions. Application to thehexaaquoiron(II)-hexaaquoiron(III) system. J Am Chem Soc, 1980,102: 5798

[160] Zener C. Proc Roy Soc London, 1932,A137:696

[161] Landau L D. Phys Zeits Sowjetunion, 1932, 1: 88

[162] Cristov S G. Collision theory and statistical theory of chemical reactions. New York: Springer, 1980

[163] Nikitin E E. Theory of elementary atomic and molecular processes in gases. Oxforal: Clarendon, 1974

[164] Holstein T. Philos Mag, 1978,37:49

[165] Chance B, Devaut D C, Frauenfelder H et al. Tunneling in biological systems. New York: Aca-

demic Press, 1979
[166] Tachiya M, Murata S. New explanation for the lack of the inverted region in charge separation reactions. J Phys Chem,1992,96:8441
[167] Logan J, Newton M D. J Chem Phys, 1983,78:4086
[168] Song L, Dorfman R C, Swallen S F et al. Influence of diffusion on photoinduced electron transfer. J Phys Chem, 1991,95:3454
[169] Eads D D, Dismer B G, Fleming G R. J Chem Phys, 1990,93:1136
[170] Clayton A H A,Schole G D,Ghiggino K P et al. J Phys Chem, 1996,100:10912
[171] Hoffmann R, Imamura A, Hehre W J. Benzynes, dehydroconjugated molecules, and the interaction of orbitals separated by a number of intervening sigma bonds. J Am Chem Soc, 1968,90:1499
[172] Hoffmann R. Interaction of orbitals through space and through bonds. Acc Chem Res, 1971,4:1
[173] Yarkony D R. J Phys Chem, 1996,100:18162
[174] Rabek J F. Experimental methods in photochemistry and photophysics. New York: Wiley-Interscience, 1982
[175] Porter G. Techniques of organic chemistry. New York: Wiley, 1963
[176] Forster M, Hester R E. Chem Phys Lett, 1982,85:287
[177] Hub W, Klüter U, Schneider S et al. J Phys Chem, 1984,88:2308
[178] Hino T, Akazawa H, Mashara H et al. J Phys Chem, 1976,80:33
[179] Keller U. Nature, 2003,424:831
[180] Carrington A, Mclanchlan A. Introduction to magnetic resonance. New York: Harper & Row, 1967
[181] Noda S, Doba T, Mizuda M et al. J Chem Soc Perkin Tran 1980,61
[182] Muus I T. Chemically induced magnetic polarization, Dordrecht, Holland: D. Reidel, 1977
[183] Closs G L. J Am Chem Soc,1969,91:4552
[184] Closs G L, Trifunac A D J Am Chem Soc, 1970,92:2183
[185] Kaptein R, Oosterhoff L J. Chem Phys Lett,1969,4:195
[186] Kaptein R, Oosterhoff L J. Chem Phys Lett,1969,4:214
[187] Kaptein R. J Am Chem Soc, 1972,94:625
[188] 唐敖庆. 量子化学. 北京:科学出版社,1982
[189] 徐光宪,黎乐民. 量子化学. 北京:科学出版社,1980
[190] Foresman J B, Head-Gordon M, Pople J A et al. J Phys Chem, 1992,96:135
[191] Pope J A, Seeger R, Krishnan R. Int J Quant Chem Symp, 1977,11:149
[192] Krishnan R, Schlegel H B. Pople J A. J Chem Phys, 1980,72:4654
[193] Raghavachari K, Pople J A. Int J Quant Chem,1981,20:167
[194] Pople J A, Head-Gordon M, Raghavachari K. J Chem Phys, 1987,87:5968
[195] Pople J A, Krishnan R, Schlegel H B et al. Int J Quant Chem, 1978,14:545
[196] Bartlett R J, Purvis G D. Int J Quant Chem, 1978,76:516
[197] Hegarty D, Robb M A. Mol Phys, 1979,38:1795
[198] Eade R H E, Robb M A. Chem Phys Lett,1981,83:362
[199] Schlegel H B, Robb M A. Chem Phys Lett, 1982,93:43
[200] Bernardi F, Bottini A, McDougall J J W et al. Far Symp Chem Soc, 1984,19: 137
[201] Yamamoto N, Vreven T, Robb M A et al. Chem Phys Lett, 1996,250:373
[202] Frisch M J, Ragazos I N, Robb M A, et al. Chem Phys Lett, 1992,189:524

[203] Möller C, Plesset M S. Phys Rev, 1934,46:618
[204] Head-Gordon M, Pople J A, Frisch M J. Chem Phys Lett, 1988,153:503
[205] Frisch M J, Head-Gordon M, Pople J A. Chem Phys Lett, 1990,166:275
[206] Frisch M J, Head-Gordon M, Pople J A. Chem Phys Lett, 1990,166:281
[207] Head-Gordon M, Head-Gordon T. Chem Phys Lett, 1994,220:122
[208] Saebo S, Almlof J. Chem Phys Lett, 1989,154:83
[209] Pople J A, Seeger R, Krishnan R. Int J Quant Chem Symp,1977,11:149
[210] Pople J A, Binkley J S, Seeger R. Int J Quant Chem Symp, 1976,10:1
[211] Krishnan R, Pople J A. Int J Quant Chem, 1978,14:19
[212] Hohenberg P, Kohn W. Phys Rev, 1964, 136: B864
[213] Kohn W, Sham L. J Phys Rev, 1965,140:A1133
[214] Salahub D R, Zerner M C. The Challenge of d and f eletrons. Washington, D. C. :ACS, 1989
[215] Parr R G, Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford: Oxford Univ Press, 1989
[216] Slater J C. Quantum theory of molecular and solids, Vol. 4: The self-consistent field for molecular and solids. New York: McGraw-Hill, 1974
[217] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. Can J Phys, 1980,58:1200
[218] Becke A D. Phys Rev, 1988,A38:3098
[219] Lee C, Yang W, Parr R G. Phys Rev, 1988,B37:785
[220] Miehlich B, Savin A, Stoll H et al. Chem Phys Lett, 1989,157:200
[221] Adamo C, Barone V. Chem Phys Lett, 1997,274:242
[222] Perdew J P. Phys Rev, 1986,B33:8822
[223] Perdew J P, Wang Y. Phys Rev, 1992,B45:13244
[224] Becke A D. J Chem Phys, 1993,98:5648
[225] Runge E, Gross E K U. Phys Rev Lett, 1984,52:997
[226] Hehre W J, Stewart R F, Pople J A. J Chem Phys, 1969,51:2657
[227] Collins J B, Schleyer P V R, Binkley J S et al. J Chem Phys, 1976,64:5142
[228] Binkley J S, Pople J A, Hehre W J. J Am Chem Soc, 1980,102:939
[229] Blaudeau J-P, McGrath M P, Curtiss L A et al. J Chem Phys, 1997,107:5016
[230] Binning R C, Curtiss L A. J Comp Chem, 1990,11:1206
[231] McLean A D, Chandler G S. J Chem Phys, 1980,72:5639
[232] Hay P J. J Chem Phys, 1970,52:1033
[233] Frish M J, Pople J A, Binkley J S. J Chem Phys, 1984,80:3265
[234] Clark T, Chandrasekhar J, Spitznagel G W et al. J Comp Chem, 1983,4:294
[235] Kim K S,Tarakeshwar P, Lee J Y. Chem Rev, 2000,100:4145
[236] Daudel R, Pullman A, Salem L et al. Quantum theory of chemical reactions II. D. Reidel publishing Company, 1981
[237] Gao J, Thompson M A. Combined quantum mechanical and molecular mechanical methods, ACS Symposium Series 712, Am Chem Soc,1998
[238] Aquvist J, Warshel A. Chem Rev, 1993,93:2523
[239] Schleyer P V R. Encyclopedia of computational chemistry. New York: Wiley, 1999
[240] Allen M P, Tildesley D J. Computer simulations of liquid. London: Oxford Univ Press, 1997
[241] Berne B J. Statistical Mechanics, Part A. New York: Plenum Press, 1977

[242] Berne B J. Statistical Mechanics, Part B. New York: Plenum Press, 1977
[243] Tomasi J, Persico M. Chem Rev, 1994,94:2027
[244] Cramer C J, Truhlar D G. Chem Rev, 1999,99:2161
[245] Orozco M, Luque F. Chem Rev, 2000,100:4187
[246] Kim H J. J Chem Phys, 1996,105:6818
[247] Ooskika Y. J Phys Soc Jpn, 1954,9:594
[248] Lippert V E. Nalurforschg Z, 1955,10a:541
[249] Mataga N, Kaifu Y, Koizumi M. Bull Chem Soc Jpn, 1956,29:465
[250] Marcus R A. J Chem Phys, 1965,43:1261
[251] Aguilar M A, Olivares del valle F J. J Chem Phys,1993,98:7375
[252] Aguilar M A. J Phys Chem A, 2001,105:10393
[253] Newton M D, Basilevsky M V, Rostov I V. Chem Phys, 1998,232:201
[254] Liu Y P, Newton M D. J Phys Chem, 1994,98:7162
[255] Liu Y P, Newton M D. J Phys Chem, 1995,99:12382
[256] 吕申壮.有机分子体系电子转移及其溶剂效应的理论研究.成都:四川大学博士论文,2004
[257] Dogonzdze R R, Kuzenetsov A M, Vorotyntsev M A. Phys Stat Sol (b), 1972, 54:425
[258] Liang C, Newton M D. J Phys Chem, 1993,97:3199
[259] Rodriguez-Monge L, Larsson S. J Phys Chem, 1996,100:6298
[260] Rodriguez-Monge L, Larsson S. Int J Quant Chem, 1997,61:847
[261] Koopmans T. Proc Roy Soc Ser, 1932,A 137:696
[262] Hush N S. Prog Inorg Chem, 1967,8:391
[263] Creutz C, Newton M D, Sutin N. J Photochem Photobiol A, 1994,82:47
[264] Cave R J, Newton M D. Chem Phys Lett, 1996,249:15
[265] Cave R J, Newton M D. J Chem Phys, 1997,106:9213
[266] Kryachko E S. J Phys Chem A, 1999,103:4368
[267] Mulliken R S. J Am Chem Soc, 1952,74:811
[268] Siddarth P, Marcus R A. J Phys Chem, 1990,94:2985
[269] Löwdin P O. J Mol Spect, 1963,10:12
[270] Larsson S. J Am Chem Soc, 1981,103:4034
[271] Wolfsberg M, Helmholtz L. J Chem Phys, 1952,20:837
[272] Kurnikov I V, Zusman L D, Kurnikova M G et al. J Am Chem Soc, 1997, 119:5690
[273] Kumar K, Kurnikov I V, Beratan D N et al. J Phys Chem A, 1998,102:5529
[274] Pourtois G, Belionne D, Cornil J et al. J Am Chem Soc, 2002,124:4436
[275] Scandola F, Indelli M T. Photoinduced electron and energy transfer in covalently linked supramolecular system. *In*:Pelizzetti E, Schiavello M. Photochemical conversion and storage of solar energy. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991,1～14
[276] Scandola F, Indelli M T, Chiorboli C et al. *In*: Mattay J. Photoinduced electron transfer II, Top curr chem,Vol. 158, Berlin: Springer-Verlag, 1990
[277] Balzani V, Scandola F. Supramolecular photochemistry. Chapt 5. New York: Horwood, 1990
[278] Closs G L, Miller J R. Intramolecular long-distance electron transfer in orgnic molecules. Science, 1988,240:440
[279] Wagewijs B, Hermant R M, Verhoeven J M et al. Exciplex-type emission from folded and extended conformations of a donor-acceptor molecule with limited flexibility. Chem Phys Lett, 1990,

168:185
[280] Scandola F, Bignozzi C A, Chiorboli C et al. Intramolecular energy transfer in ruthenium(Ⅱ)-ruthenium and ruthenium(II)-chromium(III) polynuclear complexes, Coord Chem Rev, 1990, 97:299
[281] Porter G, Wright M R. Intramolecular and intermolecular energy conversion involving change of multiplicity. Faraday Discuss Chem Soc, 1959,27:18
[282] Wilkinson F, Fox M A, Chanon M. Photoinduced electron transfer, Part A, Conceptual basis, Amsterdam,Elsevier, 1988
[283] Wilkinson F, Tsiamis C. Electronic energy transfer from triplet states of orgnic compounds to coordination compounds . Part 1 . Effects of spin-statistical factors on the efficiency of quenching by β-diketonate complexes of chromium(Ⅲ). J Chem Soc Faraday Ⅱ ,1981,77:1681
[284] Wilkinson F, Farmilo A. Mechanism of quenching of the triplet states of organic compounds by tris(β-diketonato) complexes of iron(Ⅲ), ruthenium(Ⅲ) and aluminum(Ⅲ). J Chem Soc Faraday Ⅱ ,1976,72:604
[285] Wilkinson F, Tsiamis C. Electronic energy transfer for organic triplet states to chromium(III) complexes: the role of steric effects, spectroscopiclly forbidden excited states and 'plateau regions' for quenching. J Phys Chem,1981,85:4135
[286] Wilkinson F, Tsiamis C. Quenching of triplet states of orgnic compounds by chromium(Ⅲ) tris (hexafluoroacety lacetonate) in benzene solution as a result of energy and electron transfer. J Am Chem Soc, 1983,105:767
[287] Ohno T, Lichtin N N. Mechanistic aspects of the quenching of triplet methylene blue by complexes. J Phys Chem, 1980,84:3019
[288] Creaser I I, Gahan L R, Geue R J et al. Energy transfer vs. electron transfer in the excited-state quenching of tris(2,2′-bipyridine-N,N′)ruthenium(Ⅱ) complexes by cobalt(Ⅲ) cage complexes: applications to the photoreduction of water. Inor Chem,1985,24:2671
[289] Caldwell R A, Creed D, Maw T S. Polar substituent effects in triplet quenching. Excitation transfer and cycloaddition. J Am Chem Soc, 1979,101:1293
[290] Gamache R E, Rader R A, McMillin D R. Quenching Studies of $^*Cu(dpp)_2^+$. Evidence for competitive electron-transfer and energy-transfer quenching by $Cr(acac)_3$ derivatives. J Am Chem Soc, 1985,107:1141
[291] Gollnick K, Schnatterer A. 9,10-dicyanoanthracene-sensitized photooxygenation of α,α′-dimethylstilbenes. Mechanism and kinetics of the competing singlet oxygen and electron transfer photooxygenation reactions. Photochem and photobiol, 1986,43:365
[292] Braun A M, Gilson M A, Krieg M et al. Organic phototransformations in non-homogeneous media. *In*:Fox M A. Acs Symp Ser, 1985. 79
[293] Wilninson F, Tsiamis C. Quenching of the triplet states of organic compounds by iron(Ⅲ) complexes of β-diketones due to reversible electron transfer. Inorg Chem,1984,23:3571

(本章作者:朱晋昌，樊美公)

第 4 章　分子激发态反应动力学和超快过程研究

本章主要讨论分子在脉冲光的作用下，从基态 S_0 激发到电子激发态 S_n 后，分子内或分子间所发生的一系列动力学过程（如能量传递、电荷转移等）。这些动力学过程已在本书第 3 章中进行了详细的描述，本章重点讨论用于观测这些光化学和光物理过程的实验方法，即时间分辨光谱表征手段，比如时间分辨吸收、时间分辨荧光和时间分辨拉曼光谱等。要从时间分辨光谱获得分子的动力学历程相关信息，需要对动力学过程有基本的理论描述，结合三维数据分析方法，发掘动态光谱与动力学过程的关系。分子激发态的动力学过程有快有慢。常规用脉冲闪光灯（约 10^{-6} s）[1] 和纳秒（10^{-9} s）[2] 脉冲激光器作光源的纳秒时间分辨光谱技术适用于研究慢于纳秒尺度的诸多过程（如三重态能量传递、磷光发射等）；而最近发展起来的用飞秒激光器[3,4] 作光源的时间分辨光谱技术适用于研究发生于纳秒量级以内的超快过程（如内转换、荧光发射等）。下面我们从基本原理出发，结合时间分辨吸收和时间分辨荧光两种常用的测试手段，以实例展开描述。

4.1　反应动力学基本原理[5~9]

要研究激发态反应动力学过程，开展一些带有基本问题的讨论，离不开分子光化学的框架，因此这里先对光化学有关的基本概念与基本原理做一些适当的回顾。

4.1.1　分子激发态的产生

分子激发态是光化学范畴中所有"光过程"的核心，是整个反应动力学过程的"起始态"。分子激发态的产生可通过多种途径实现，如采用电激励、化学激励等。但这里重点讨论光诱导的方法。即分子在吸收一个光子获得能量后使分子内的电子发生跃迁，从原来的较低能量的轨道激发到未被占据的较高能量的轨道，使分子从最稳定的基态 S_0 转变为电子激发态 S_n。电子激发态包括两个未配对电子，分处不同的轨道能级。两个未配对电子的自旋方向可以是相互平行（即所谓三重激发态）或是相互反平行（即单重激发态）。由于自旋方向反平行的电子间会引入电子-电子相斥作用，因此单重激发态能量通常高于三重激发态。

分子处于激发态时，分子的电子能级、电荷密度分布、分子的核构型以至其化学活性都会发生很大的变化。激发态构型的变化会对激发态的衰变过程产生重要的影响，如在辐射跃迁中，电子跃迁通常在 10^{-16}～10^{-14} s 数量级的范围内发生，而引起核构型变化的核运动（可看作是电子过程中电子能量转变为与核运动相关的动能所致）则在 10^{-13}～10^{-12} s 发生，因此后者是决定跃迁速率的关键步骤。于是就有 Franck-Condon 原理，可叙述如下："因电子运动比核运动的速度要快，所以当基态与激发态的核构型最为相似时，电子跃迁的发生最为顺利"，也就是当具有不同的核几何构型的各能态间发生电子跃迁时，电子能量转化为振动能量的过程是跃迁的决定步骤。所谓的 Franck-Condon 态指的是当

分子吸收能量引起电子跃迁的瞬间，其核构型尚未发生改变时的激发状态。激发态和基态间在化学性质上也有很大的差别，如激发后分子偶极距的变化就是化合物分子在与光（电磁波）的作用下，光波的电场使物种原有的正负电中心发生分离，诱导生成的瞬时偶极距所致。与此同时，也就会导致化合物分子化学反应能力的变化等。因此，研究分子激发态的光化学和光物理过程是十分重要的。

研究分子反应动力学历程离不开时间分辨光谱技术，如时间分辨荧光光谱、差异吸收光谱、反射光谱、拉曼光谱等。在时间分辨光谱测量中，光激发过程是在一个极快的时间间隔内完成的，通常由持续时间很短的脉冲激光激发样品，其时间间隔即为脉冲的半高全宽（FWHM）。激发过程越快，越有利于完整的观察激发引发的各种快慢过程。目前最短的超短激光脉冲宽度可达到几个飞秒（10^{-15} s），超短脉冲独有的瞬时特性使得它成为样品的理想激发源。

光激发是一个分子和光子相互作用的过程，其激发态组分 A^* 的产生速率可由下列方程给出：

$$d[A^*]/dt = E(t) \tag{4-1}$$

该方程是与闪光灯的发光特性或激光脉冲的形状相关的。此处 $E(t)$ 是激发函数，为简便起见，可设它为一个 δ 函数。如果 A^* 的消失速率正比于它的浓度 $[A^*]$，设比例系数为 k，于是速率方程如下：

$$d[A^*]/dt = E(t) - k[A^*] \tag{4-2}$$

设定 $t=0$ 时的初始条件为 $[A^*]=[A^*]_0$，于是得到：

$$[A^*] = [A^*]_0 \exp(-kt) \tag{4-3}$$

当 $t=1/k$ 时，$[A^*]$ 衰减为起始浓度的 1/e，此时刻即为荧光寿命 τ_F。在某些情况下，$E(t)$ 必须被设定为具有一定宽度的函数。

4.1.2 激发态的失活途径

分子激发态处于能量较高的不稳定状态，很容易以各种方式释放出能量，同时失活回到稳定的基态。激发态的失活有着几种不同的形式，简单来说，可分为辐射跃迁衰变和非辐射跃迁衰变两大类。辐射跃迁衰变是体系的能量以辐射发光形式（荧光或磷光）放出。而非辐射衰变则是除辐射衰变以外的其他方式进行衰变的总称。它可以通过放出热量而耗失能量，也可通过化学反应而耗失能量等。下面我们将从体系的辐射跃迁衰变（发光）或非辐射跃迁衰变（不发光）两个方面分别来加以讨论。

1. 辐射跃迁衰变

辐射跃迁衰变是激发态通过发光的形式来耗散其获得能量的过程，是分子的吸光过程的反过程。分子对光的吸收可以看做是光的频率和分子轨道能级发生电子跃迁时对能量要求相互匹配，达到它们间的共振条件，并严格满足如式(4-4)的能量守恒定律：

$$\Delta E = h\nu \tag{4-4}$$

在辐射跃迁中，我们可以观察到荧光发射、磷光发射和延迟荧光三种发光现象。荧光发射是由相同多重度、不同激发态能级间的跃迁引起的。对于有机化合物分子，一般对应 $S_1 \to S_0$ 的跃迁。荧光发射的速度很快，其速率常数 k_f 可达 $10^8 \sim 10^9\ s^{-1}$。磷光发射则是不同

的多重度的能级间的跃迁，如 $T_1 \rightarrow S_0$，由于这一过程是自旋禁阻的，因此其速率常数 k_p 要小得多，约为 $10^2 \sim 10^4 s^{-1}$，因此磷光发光可长至秒量级。延迟荧光则是一种长寿命的荧光发射，其产生原因是因为存在着一个较长时间的中间衰变过程。这一过程可能是三重激发态的生成伴随以三重态-三重态湮灭（T-T annihilation）形成激发单重态后，也可能是三重激发态的生成再通过热的活化过程使三重激发态热激励到单重激发态。这两种不同机制产生的延迟荧光和普通荧光的差别在于：①它们间有着不同的发光寿命，延迟荧光寿命明显长于普通荧光；②热活化型延迟荧光的发光强度正比于吸收光强，而三重态-三重态湮灭型延迟荧光则与吸收光强并不相关。

荧光发射是分子单重激发态失活过程的一种，根据激发态的生成和衰变稳态处理的原则，以及荧光量子产率的定义，可有以下关系：

$$I = [S_1] \sum k \tag{4-5}$$

$$\sum k = k_f + k_{ic} + k_{isc} \tag{4-6}$$

$$\phi_f = k_f / \sum k \tag{4-7}$$

式中，I 为吸收光子的速度；$[S_1]$为单重激发态浓度；k_f、k_{ic}、k_{isc}分别为荧光发射、内转换以及系间窜越过程的速率常数。可以看出，激发物种的荧光量子产率 Φ_f 的大小是和整个衰变过程中非荧光方式的其他衰变途径有关，荧光寿命有所谓辐射寿命 τ_0 和实际寿命 τ_f 之分，前者是当不存在其他过程时的激发态辐射衰变，而后者则是存在其他衰变过程时的辐射衰变，可分别表示为

$$\tau_0 = 1 / k_f \tag{4-8}$$

$$\tau_f = 1 / \sum k \tag{4-9}$$

辐射寿命是电子激发态严格通过辐射衰变回到基态所需的时间。从上面的公式可知，当测得 Φ_f 和 τ_f 值后，可以算出 τ_0 值。

磷光发射是一类自旋禁阻的辐射跃迁，是三重电子激发态（一般为 T_1 到 S_0）的主要失活途径之一，其发光寿命约为 $10^{-3} \sim 1$ s。三重电子激发态能级一般低于相应的单重电子激发态，因此磷光发射处于荧光发射的长波方向。根据电子跃迁选择定则，三重激发态由于跃迁禁阻，无法由光激发基态（S_0 态）分子直接产生，而需通过先激发到单重激发态，再由无辐射跃迁过程（如下文中的“系间窜越”）得到。故此磷光发射的量子产率直接决定于系间窜越过程在整个衰变过程中所占比例，并与磷光发射速率常数密切相关，如下式：

$$\Phi_p = \Phi_{isc} k_p^0 / \left(k_p^0 + \sum k_d + \sum k_q [Q]\right) \tag{4-10}$$

式中，Φ_{isc}为系间窜越量子产率；k_p^0 为磷光发射的速率常数；$\sum k_d$ 为 T_1 态所有单分子无辐射衰变途径的速率常数和。此外，磷光发射还容易受到其他分子（如 O_2）引起的猝灭作用的影响（$\sum k_q [Q]$项）。

2. 非辐射跃迁衰变

非辐射跃迁衰变指的是分子激发态通过态-态跃迁（如振动弛豫、系间窜越、内转换等）耗散能量，或通过化学反应形成新物种等途径回到基态。前者为光物理过程，后者为光化学过程。本章中将重点讨论光物理的非辐射衰变中的“态-态”跃迁问题。它按跃迁

形式可分为自旋多重度不变的跃迁(如内转换)和自旋多重度改变的跃迁(如系间窜越)两种。

振动弛豫是一种常见的非辐射跃迁形式。振动弛豫是指在同一电子能级(单重态或三重态)中,处于较高振动能级的电子由于分子-分子或分子-介质间的碰撞作用将振动能量以热能形式耗散,同时回到同一电子激发态的最低振动能级。振动弛豫只在同一电子能级内发生,其发生的时间尺度为 $10^{-13}\sim10^{-11}$s。

常见的内转换过程有以下几种:①从高阶的激发单重态,到最低激发单重态的非辐射跃迁(S_n 到 S_1);②从高阶的激发三重态,到最低激发三重态的非辐射跃迁(T_n 到 T_1);③从能量最低的激发单重态,到单重态基态的非辐射跃迁(S_1 到 S_0)。通常情况下,过程1、过程2的发生大大快于过程3。由于多数分子从 S_1 态发出荧光,因此在发生 S_1 到 S_0 的内转换过程时,存在着与其他失活过程间的竞争。内转换主要受控于 Franck-Condon 禁阻机制,可以通过振动来增大态-态间的重叠,促进内转换的发生。反而言之,如 S_1 与 S_0 态存在较大能级差,将不利于内转换过程的发生。当能级差大于 50kcal / mol 时,发生内转换过程的可能性很小,可以忽略。

系间窜越通常所指的是从最低激发单重态 S_1 到最低激发三重态 T_1 的跃迁过程。诸多因素对系间窜越速率常数 k_{isc}产生影响:①发生系间窜越的两个能态间的能级差;②发生系间窜越的两个能态的电子组态。系间窜越可通过以下两种途径实现:可由 S_1 态与 T_1 态的高振动能级间发生直接的旋轨耦合,也可由 S_1 态先与高阶三重态间的旋轨耦合,实现系间窜越后再经 T_n 到 T_1 的内转换而完成。所谓旋轨耦合,指的是电子的自旋运动与电子绕核的轨道运动之间的相互作用,它在系间窜越过程中起到很大的作用。

4.1.3 激发态能量传递与电荷转移

上面研究了简单分子体系中光激发后发生的主要光物理过程,但实际研究的多元体系往往包括多种分子或多个相对独立的功能基团的组装体(如超分子化合物),这些不同的分子基团间存在不同的能级结构,因而可能发生分子内(片段间)和分子间的能量传递与电荷转移过程。下面我们对这两种过程做简单介绍。

1. 能量传递

能量传递是光化学研究中一种十分重要的光物理过程,指的是一个被激发的分子(能量给体 D)可将其获得的能量给出到另一分子(能量受体 A),使之激发起来而自己回到基态。能量传递可分为辐射能量传递和非辐射能量传递两类。辐射能量传递是能量给体激发后先发光、然后光被能量受体吸收。它是一个两步过程,如下式:



$$D^* \longrightarrow D + h\nu \qquad (4\text{-}11)$$



$$h\nu + A \longrightarrow A^* \qquad (4\text{-}12)$$

影响辐射能量传递效率的因素有多种,包括能量给受体的能级高度、能量给体的发射谱与能量受体的吸收谱的匹配程度,以及能量给体的荧光量子产率、能量受体的摩尔消光系数等。辐射能量传递不涉及能量给受体间的直接相互作用,因此给体的荧光寿命不发生改变。它对给受体间的距离不如非辐射能量传递方式敏感,因此在稀溶液中这种能量传递方式占主导地位。

非辐射能量传递是指两个分子基团在足够靠近的情况下，能量给体被光激发到高电子激发态，在回到基态前，通过给受体相互作用，实现能量向临近的受体分子转移的过程。这是一个一步过程。



$$D^* + A \longrightarrow D + A^* \tag{4-13}$$

非辐射能量传递按照给受体相互作用的类型分为两种，共振能量传递和电子交换能量传递。共振能量传递，即 Förster 能量传递，是因带电离子间的库仑作用而引起的。在共振能量传递中，被激发的能量给体可看成一振动偶极子，它可引起另一基态分子的电子振动。当二者处于适合于发生共振耦合的条件下，就能发生到能量受体的能量传递。共振能量传递速率常数与给受体间距离 r 的 6 次方成反比，属于长程相互作用类型（50～100Å）。而电子交换能量传递，即 Dexter 能量传递，是通过能量给体和受体分子在空间发生碰撞而实现二者电子云的相互重叠，于是可在重叠区域通过电子交换来实现能量传递。电子交换能量传递速率常数与给受体间距离 r 成负指数关系，属于短程相互作用（5～10Å）。

2. 电荷转移

电荷转移是分子激发态退激的一种重要方式，通过这种方式把能量转化为电化学能。在能源危机越来越明显的今天，通过光伏器件将太阳能转化为电能，已成为一项热门课题。而构成器件的材料的电化学性质对器件的性能起到决定性的作用。因此，有关光致电荷转移方面的研究正方兴未艾。这里讨论的也主要是光致电荷转移。

根据光致电荷转移过程中电子给体和电子受体的空间关系，可分为分子内电荷转移和分子间电荷转移两种。分子内/分子间能否发生电荷转移过程，取决于这一过程的反应自由能变（ΔG）。而 ΔG 由 Weller 公式给出：

$$\Delta G = E_{D/D^+} - E_{A^-/A} - \Delta E_{0,0} - e_0^2/a\varepsilon \tag{4-14}$$

式中，E_{D/D^+}、$E_{A^-/A}$分别表示给体的氧化电位和受体的还原电位；$\Delta E_{0,0}$ 表示分子被激发到激发态所提供的基态-激发态 0→0 能级间的激发能量，此项的引入使得电荷转移过程的发生更为容易。此外需要引入库仑项 $e_0^2/a\varepsilon$，表示溶液中的离子对在介电常数为 ε 的溶剂中被驱引至相距为 a 时所需能量。Marcus 电荷转移理论指出电荷转移的速度取决于电子给体与受体间的距离、反应自由能的变化以及反应物与周围溶剂重组能的大小等。由此得到电荷转移反应速率常数 k_{ct}：

$$k_{ct} = (2\pi/h)H_{DA}^2 1/(4\pi\lambda RT)^{1/2}\exp[(-\Delta G_0 + \lambda)/(4\pi RT)] \tag{4-15}$$

式中，H_{DA}为电荷转移前后的电子轨道耦合常数，一般取决于给体与受体分子间的中心距离，但与介质的性质无关。在电荷转移前后、电子给体、受体的内部结构及周围溶剂分子的取向将发生调整重组，这一部分构成重组能项 λ。这些因素综合决定了电荷转移发生的快慢。

4.2 时间分辨光谱技术简介

前文中我们提到时间分辨光谱技术是研究分子激发态反应动力学过程的有力手段，而超快激光则是理想的激发源。这一技术的测量原理可简单描述为：给样品一个微扰，然

后监测微扰发生后的各种过程,如生物大分子中的能量传递、化学反应中的异构化。由于这些过程的发生都是非常快的,而测量分析微扰引发的后续过程是需要等到微扰完成后方可进行,所以只能测量到比微扰过程慢的过程,一些早于慢过程发生的快过程就不能观察到,也就给慢过程的分析带来了困难。故此,微扰过程越快,就越有利于完整地观察微扰引发的整个过程并进行分析。传统的钟表等计时工具远远不能达到测量瞬态事件所需的时间精度,因此,需要用到超快脉冲这把精密刻度的时间标尺来衡量这些瞬态事件。

科学家们通过一系列实验方法将时间尺度的问题转化为空间尺度的问题,而空间距离的测量精度已经远远超过 μm 的水平,其测量不再成为瓶颈。由此,产生了获得时间分辨的两种主要方法:①泵浦-探测方法,利用激发光和探测光的超短脉冲特性,采用光学延时装置,使探测光相对于泵浦光有一定的时间延迟后到达样品,这样便可测得样品被激发后某一特定时刻的吸光度的变化,其时间分辨率是由泵浦光和探测光的脉冲宽度决定的;②采用具有时间分辨能力的光信号探测系统,例如条纹相机、时间相关单光子计数等,这种方法的时间分辨率是由激发光脉冲宽度和光信号检测系统的时间分辨率决定的。泵浦一探测方法可用于研究两方面的内容:一方面可以观察探测光在通过被泵浦光激发的样品前后其性质的变化,包括强度、相位和波长等,也就是所谓的时间分辨吸收技术;另一方面观察在通过被泵浦光激发的样品前后由探测光自身产生的新的光谱信号,如受激拉曼散射光谱、受激荧光光谱和相干反斯托克斯拉曼光谱等。利用具有时间分辨能力的光探测系统来实现时间分辨通常应用于荧光寿命测量,通常使用一束超快光脉冲来激发。下面我们将介绍由这两种基本方法发展而来的两种典型的时间分辨光谱装置。

4.2.1 飞秒时间分辨吸收

1949 年,为了测定寿命短至微秒量级的激发态分子,R G W Norrish 和 G Porter 发明了现代超快光谱装置的原型——闪光光解系统[1,10],并首先用于检测化学反应过程中生成的自由基中间体[11,12]。20 世纪 60 年代第一台红宝石脉冲激光器的问世[13]以及纳秒激光器[14]的运用使得探测更快的反应过程成为可能。随后的 20 世纪 60 年代中期皮秒激光技术[15]的发展、20 世纪 70 年代亚皮秒级的碰撞锁模染料激光器[16]的问世以及 20 世纪 90 年代初的操作简单的商用化自锁模钛宝石激光器的研制成功[3,4]使得飞秒激光光谱技术在不同应用领域得到了迅速发展。由闪光光解技术发展而来的飞秒时间分辨吸收光谱装置能帮助我们可以观测样品被超短脉冲激发后吸收光谱的变化情况。这种变化包括新的跃迁吸收带的生成以及各特征吸收带的时间演化过程,由此判断超快过程中可能的电子激发态和新的物种的产生,以及它们随时间的演化过程。

在时间分辨吸收系统中,通常用到至少两路光,一路为泵浦光,用于激发样品产生微扰;另一路为探测光,通过微扰区域探测微扰引起的变化。其中泵浦光脉冲强度要比探测光强度强得多,并且泵浦光为单色光,而探测光可以是单色光也可以是多色光。时间分辨吸收光谱装置如图 4.1 所示。能量高的泵浦光(pump)经过一个光学延时线(ODL)聚焦到样品(S)上,并与能量较低的探测光(probe)在样品处空间重合,以两光束时间重合的时刻为零时刻,通过改变延时线的可变光程来调控泵浦光和探测光的相对延时,由此得到随时间变化的探测光的光谱形状、强度等状态的变化,这个变化过程经光谱仪(SP)后被探测器(D)检测到,最后经过分析处理数据获得相关信息。

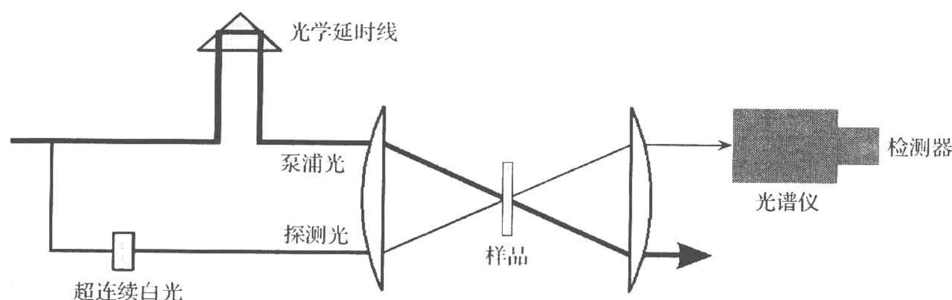


图 4.1　飞秒时间分辨吸收装置光路示意图

在具体的时间分辨吸收实验中,我们还需要考虑到很多方面的问题。比如超短探测脉冲的产生问题:宽谱带的超连续白光(WLC)可以通过将高峰值功率的超短脉冲聚焦到白光介质(水,重水和石英片等)产生,然后通过滤光片对白光光谱进行整形,来得到各波长强度分布比较均匀、光谱带平缓的白光;另外单色的探测脉冲可以通过染料激光器(dye laser)、再生放大器(RGA)、光学参量放大器(OPA)等来产生,对某些特定波长进行探测,这些波长必须处于样品的激发态的吸收带或者中间体的特征吸收位置上。再例如探测光的群速色散问题:各种频率的白光成分在介质中的传播速度不一致,因此到达样品的时刻不一致,红光快而蓝光慢,最终造成记录到的光谱上表现为蓝光先出现信号、而红光后出现信号。故此需要消除这种效应,可以用色散补偿装置来补偿群速色散(GVD),也可以通过测出不同频率间的延时差再利用软件来对光谱进行校正。

4.2.2　皮秒时间分辨荧光

荧光分析法是研究物质性质和结构变化的重要手段之一。早在 20 世纪 20 年代,Z. Gaviola 就建立了世界上第一台相移式的荧光寿命测量设备[17]。该设备通过测量荧光信号相对于激发信号位相移动或调制幅度,可获得激发态的寿命。但由于这种检测方法不容易获得多指数和非指数衰减寿命,而且也无法直接观察到光谱的变化。后来出现了脉冲激发荧光光谱检测法[18],并衍生出多种成熟的时间分辨荧光测量技术,既可以获得完整的荧光衰减动力学数据[如时间相关单光子计数(TCSPC)[19,20]、荧光上转换[2]],也可以得到衰减过程中某一特定延时下的荧光发射谱(条纹相机[21,22]、克尔门荧光[23~25])。以条纹相机为核心的皮秒时间分辨荧光装置很好地满足了测量高时间分辨率的荧光三维光谱数据的要求[2]。

条纹管是条纹相机实现时间分辨的核心部件。如图 4.2 所示沿光路行进方向分别是光阴极、加速网电极、静电聚焦电极、阳极孔、偏转电极对、微通道板和磷光屏。条纹管的工作原理是这样的:经成像光谱仪分光后的荧光各波长成分沿水平方向展开后,聚焦到光阴极上并激发产生光电子,光电子在加速电场中加速后进入一竖直方向的偏转电场;提供给该电场的是一个周期性的锯齿型高压,不同时刻到达的光电子由于所受电场强度的不同在竖直方向上产生了不同的偏移量;偏转后的电子经微通道板放大后轰击到磷屏上转化为光信号,最后被 CCD 检测系统接收。这样就把时间分辨问题转化为了纵向的空间分辨问题。条纹相机利用空间分辨手段解决时间分辨问题,其时间分辨能力已达到了光电检测设备的极限,目前最高时间分辨率已经达到约 100fs。它能够同时给出整个发射波段

的全谱和每个发射波长的衰减曲线，其光谱分辨率由条纹管的多色仪分光系统决定，时间分辨率则是由施加于条纹管的偏转电压的变化快慢决定的。

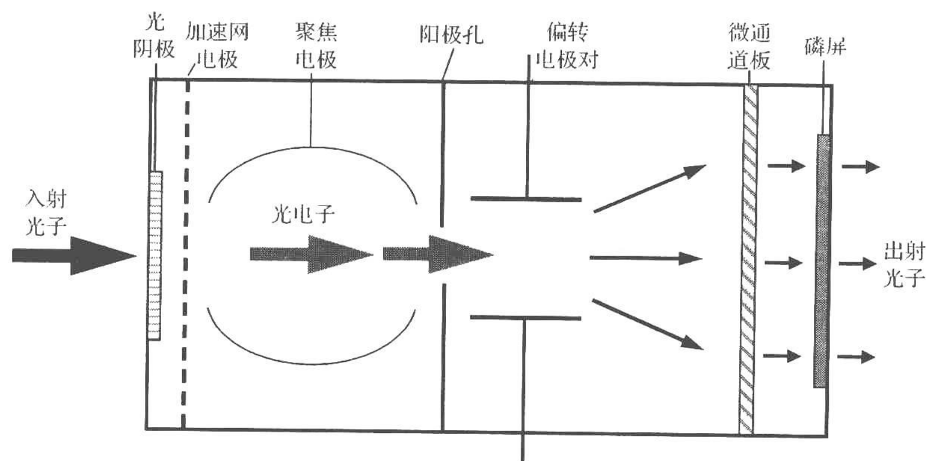


图 4.2　条纹管工作原理示意图

4.3　酮缺陷和链间相互作用对聚芴类分子绿光发射的影响[26,27]

聚芴及其衍生物是一类非常重要的蓝光发射材料，具有很高的荧光量子产率[28~32]。该类化合物具有很高的热稳定性，在有机溶剂中有较好的溶解性，因此是一类具有很大应用前景的蓝光发射材料，在有机发光二极管(OLED)[33~35]、发光颜色的调控[36~38]、液晶行为[39,40]以及光开关[41]等方面具有广泛应用价值。但是聚芴材料在器件应用和材料热处理过程中容易发生色纯度降低的情况，出现一个宽波段的峰值波长约 540nm 的绿光发射带(以下简称绿光带)[28,42,43]。这个绿光带能够引起蓝光发射带的荧光量子产率的降低。这是因为能量容易由发射蓝光的高能级激发态传递到低能态而发射绿光。最初认为绿光带是由聚芴薄膜中存在的聚集体或激基复合物引起的[39,43~47]。近期的研究结果表明：绿光带源于合成过程或器件工作中发生的聚芴链氧化生成的芴酮缺陷[48~58]。最近，通过对带缺陷的芴-芴酮共聚物溶液的研究发现，绿光带的强度与聚芴中芴酮缺陷的含量具有线性相关性[59]。这一发现证明绿光带是单分子行为。此外，含芴酮的聚芴的理论研究表明，电子绝大多数定域在芴酮上，这将可能引起被激发的电子容易被芴酮缺陷捕获[51,60]。这一机制很好地解释了芴-芴酮共聚芴中很少含量的芴酮却能导致很强的绿光发射的现象。

尽管绿光带来源于芴酮缺陷这一观点已被广泛接受，且大多数结果支持绿光是由单分子的芴酮缺陷引起的，但现有的单分子来源说无法完全解释绿光带的形成和光物理行为。因此，Sims 等提出了链内和链间相互作用可能对绿光发射产生重要影响的观点[61]。基于非树状化聚芴(PF)/带缺陷聚芴(PFN)/树状化聚芴(PFgx)的模型体系，我们主要利用时间分辨荧光手段，考察聚芴材料光激发后本征的蓝光发射与缺陷的绿光发射的动力学行为，以研究链上酮缺陷效应和链间相互作用效应对绿光发射的协同效应。

4.3.1　非树状化聚芴薄膜和溶液中的发光行为

非树状化聚芴 PF 的激发是由 377nm 的脉冲激光(脉宽约为 130fs)实现的。产生的

荧光收集进光谱仪，经光栅分光后进入条纹相机，测得样品的三维时间分辨荧光光谱。如图 4.3 所示的是不同条件下 PF 的时间分辨荧光光谱。PF 薄膜被激发后立即产生一个覆盖 400～520nm 的宽的发射谱带，并且有两个明显的峰分别位于 415nm 和 435nm [图 4.3(a)]。415nm 峰到 220ps 后消失，而 435nm 峰仍然存在并有清晰的振动结构。另外，从 $1\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$ 和 $1\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$ 的 PF 溶液的结果[图 4.3(b)、(c)]可以看出，在 400～500nm 二者的瞬态发光谱保持一致，并且它们的振动结构也不随时间发生变化。高浓度 PF 和低浓度 PF 光谱动力学行为非常相似，低浓度的荧光寿命较高浓度的荧光寿命要长(0.43ns 对 0.40ns)，这一差别意味着在 $1\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$ 的 PF 溶液可能存在聚集体[57,62~64]。但是在 $1\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$ 的低浓度下链间的聚集体的存在所产生的影响是可以忽略的。

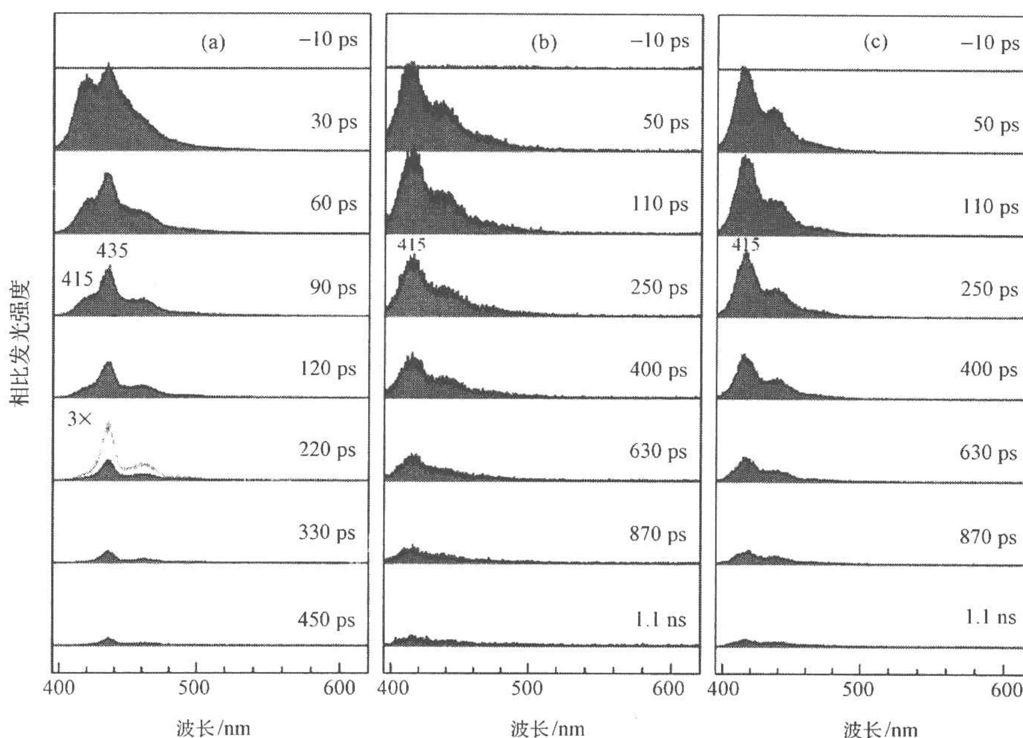


图 4.3　PF 在薄膜(a)，$1\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$(b)和 $1\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$(c)THF 溶液中的特征延时下的时间分辨荧光光谱

延时宽度分别为 10ps、20ps 和 20ps

PF 薄膜和溶液的稳态荧光光谱没有观察到明显的绿光发射带[图 4.4(a)、(b)]，表明我们所用的非树状化的聚芴不含酮缺陷。$1\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$ 的 PF 溶液的时间分辨光谱中－0.1～1.1ns 延时区间的积分光谱和相应的稳态荧光谱保持一致，然而，PF 薄膜中的情况很不一样。这意味着可能存在一长寿命的瞬态发光组分的影响。

PF 的 $1\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$ 溶液的荧光光谱包含三个明显的振动结构，峰值分别位于 415nm(0→0)、440nm(0→1)和 473nm(0→2)。它们的荧光衰减动力学曲线可用简单的单指数拟合并得到衰减时间常数约为 0.4ns[图 4.4(d)]，意味着 PF 聚集体在 $1\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$ 可被忽略。而对于 PF 薄膜来说，稳态和时间分辨荧光光谱都显示有四个主要的峰，分别位于 415nm、435nm、460nm 和 494nm。415nm 峰的衰减寿命约为

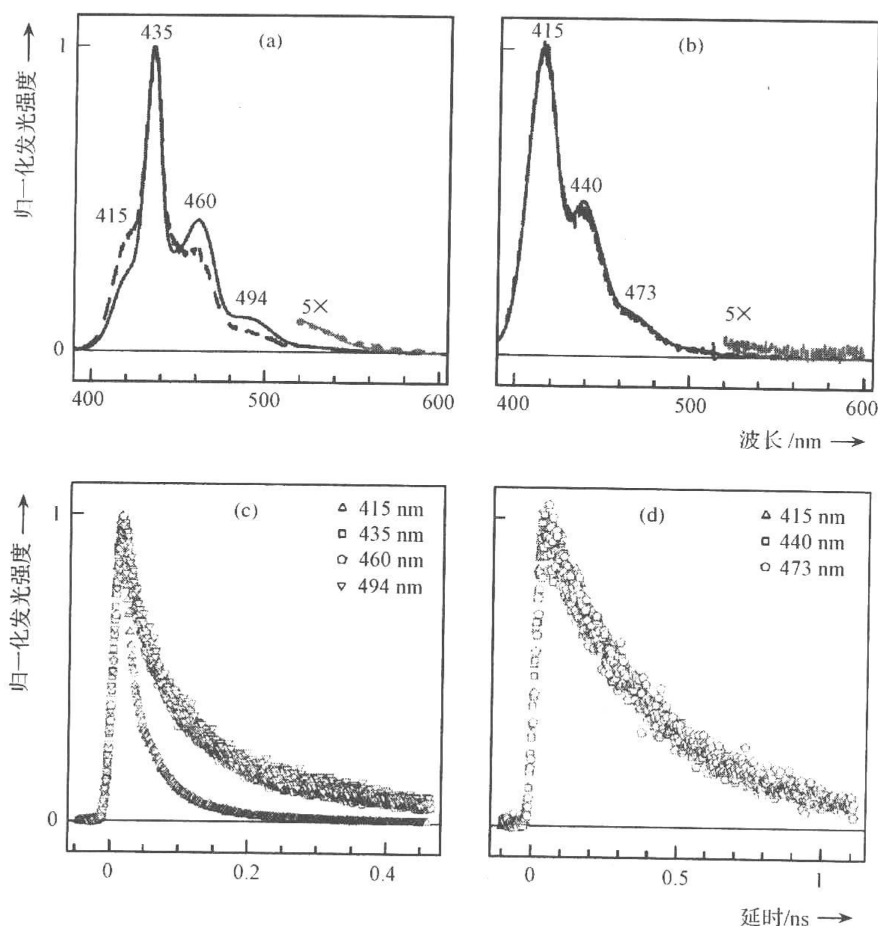


图 4.4 PF 薄膜(a)和 PF 的 1×10^{-5} mol·L^{-1}的 THF 溶液(b)的稳态(实线)和时间积分(虚线)荧光光谱;(c)和(d)分别为 PF 薄膜和 PF 的 1×10^{-5} mol·L^{-1}的 THF 溶液的特征峰值波长的动力学曲线

0.04ns,远远短于其他三个峰的 0.18~0.23ns[图 4.4(c)]。需要指出的是,这四个特征峰的衰减都不遵从单指数规律,这充分表明了在薄膜中链的堆积产生了 PF 分子间的相互作用。

4.3.2 带芴酮缺陷聚芴 PFN 薄膜和溶液中的发光行为

在 PF 主链内引入芴酮单元,是研究褪色效应光物理机制很好的思路[55~58]。我们利用含定量芴酮缺陷的芴-芴酮共聚物 PFN 来设计模型掺杂体系模拟光氧化状态下的聚芴的光物理行为。

如图 4.5(a)所示,PFN 溶液的稳态荧光光谱同时存在两个波段的贡献,400~500nm 的蓝光带来自于芴单元的贡献而 500~700nm 的绿光带来自于芴酮单元的贡献。将溶液的发光谱对蓝光带的 0→1 跃迁峰进行归一,没有选择 0→0 跃迁峰归一是考虑到高浓度条件下自吸收引起的发光谱短波段变形带来的影响。可以发现随着 PFN 浓度从 1×10^{-8}mol·L^{-1}到 1×10^{-3}mol·L^{-1},绿光带的相对强度也相应增大,这是由于高浓度条件下链间距较低浓度时要短,因此发生链间从芴单元到芴酮单元的有效的能量传递。这与 kulkarni 等近期芴-芴酮共聚物工作中的结果是一致的[58]。从绿光带的浓度效应

[图 4.5(b)]我们注意到绿光发射强度在低浓度条件下（$<1\times10^{-4}$ mol・L^{-1}）随浓度变化呈线性增加但在高浓度下强度表现出饱和迹象。低浓度的线性相关性表明了在溶液中的荧光发射属单分子行为，而高浓度的荧光过饱和现象则意味着可能存在激基复合物[65,66]故而造成了荧光量子产率的降低。

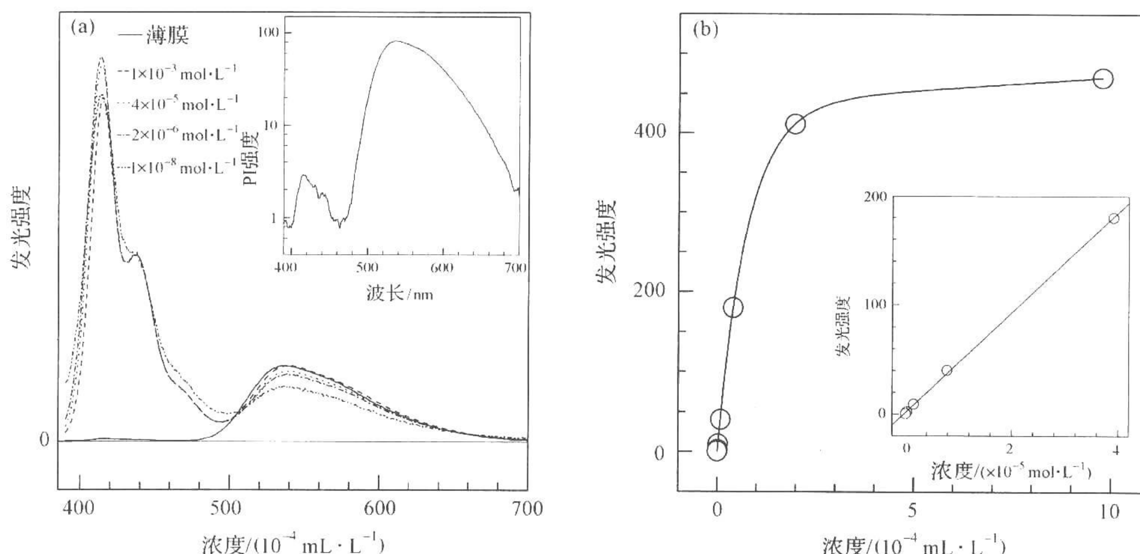


图 4.5 (a) PFN 薄膜和不同浓度的 PFN 的 THF 溶液的稳态荧光光谱；内插图为 PFN 薄膜的荧光光谱的对数坐标形式 (b) PFN 535nm 处绿光带强度的浓度效应

我们将 PFN 薄膜中的稳态荧光光谱相对于 1×10^{-3} mol・L^{-1} PFN 溶液的绿光峰值进行归一，发现其与 PFN 溶液发光基本类似，但与溶液中蓝光带占优势的情况不同的是它的绿光带强度远远超过了蓝光带强度[图 4.5(a)及其内插图]。这是由于酮缺陷的存在出现了能量陷阱，而薄膜中紧密排列的链又有利于发生从发蓝光的芴单元到发绿光的芴酮单元的相邻链间的能量传递[51,60]。这与上文中溶液的能量传递过程是一致的。

从极稀溶液(1×10^{-8} mol・L^{-1})的发光谱[图 4.5(a)]我们还可看出：提高 PFN 浓度相应的绿光有所增强但并不显著。前面我们也提到了不含缺陷的聚芴 PF 薄膜没有绿光发射但存在 PF 聚集体的光谱特征。将二者综合来考虑，我们推断，尽管酮缺陷是绿光带发射所必需的，链与链的相互作用也是得到强的绿光强度的重要条件。这一推断与 Sims 等近期提出的绿光带来源于芴酮引起的激基复合物的观点是一致的[66]。这里我们关注的是芴酮缺陷和分子链间相互作用的协同效应对绿光发射的影响：单独两者的任意一个因素都无法产生强的绿光发射，只有它们的协同效应才造成了聚芴类材料的褪色效应。这暗示了芴酮有关的聚集体结构或者激基复合物的存在引起了强的绿光发射。这些论据印证了 Sims 等提出绿光发射的光物理机制[61]。芴酮结构较芴结构更接近平面，空间位阻更小，因此在紧密排列的情况下更容易形成聚集体[58,67]。

如图 4.6(a)所示，0.4ns 时 PFN 薄膜的发光中芴单元的蓝光和芴酮单元的绿光强度相当。蓝光带在 1ns 的时间内衰减完全，而绿光带则直到 11ns 还有部分贡献。从 419nm 的衰减曲线我们可以看出，从芴段到芴酮段的能量传递过程相当迅速，处于仪器响应函数内[图 4.6(c)]。这也就说明 PFN 链间的聚集效应加速了产生绿光的激发态在退激前的快速的能量平衡。PFN 薄膜中的蓝光，与 PF 薄膜的蓝光一样，来源于芴单元的聚合链，

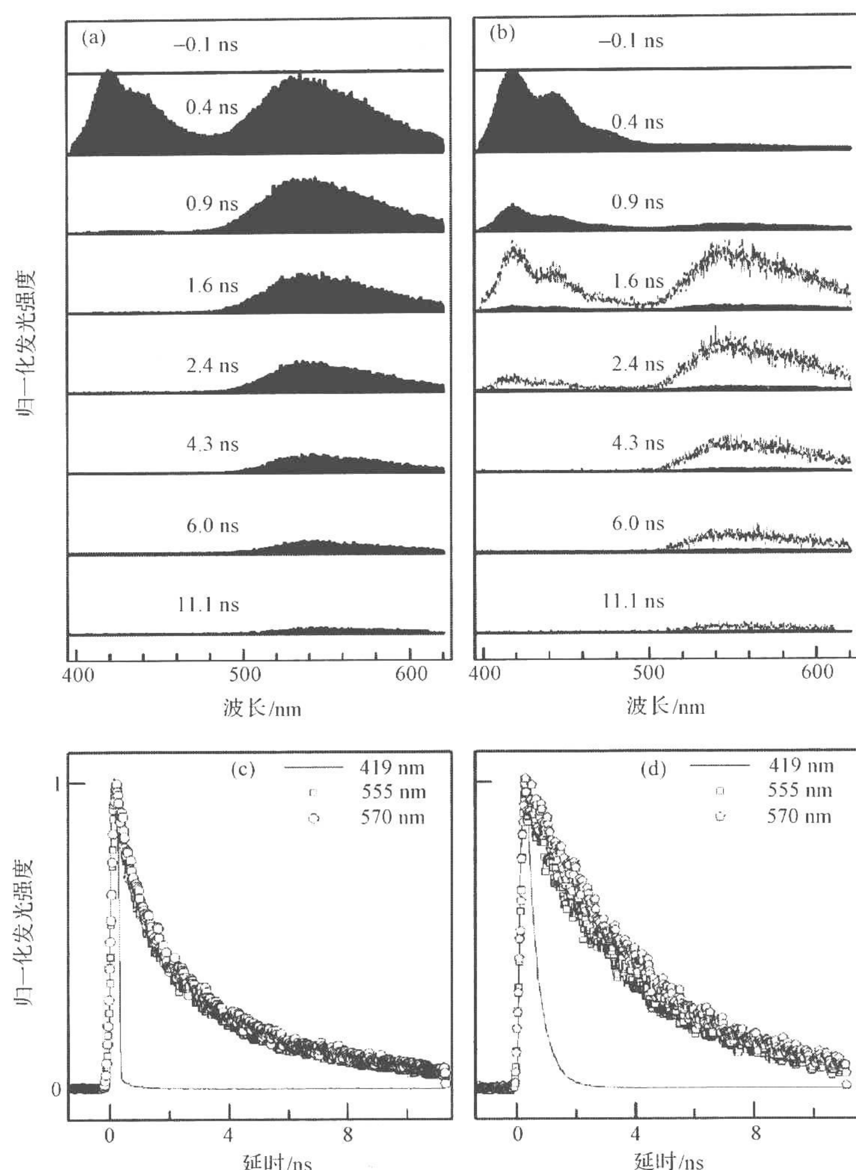


图 4.6　PFN 薄膜(a) 和 PFN 的 1×10^{-5}mol・L^{-1}溶液(b) 的时间分辨荧光光谱

(b) 中灰线为放大 7 倍的效果，采用的延时宽度为 240ps；

(c) 和(d)分别为(a)和(b)中指定波长的动力学曲线

但前者的寿命(约 0.03ns)远远短于后者(0.18～0.23ns)，而衰减时间常数长的绿光带则来源于芴-芴酮共聚物的 CT π-π^* 跃迁吸收带[51,68]。

我们将图 4.6(c)和图 4.6(d)放在一起来比较，发现在 PFN 薄膜的蓝光衰减远远快于 PFN 的 1×10^{-5}mol・L^{-1}溶液(0.03ps 对约 0.4ns)，即溶液中的蓝光寿命比薄膜中长了十几倍。这是容易理解的，因为在薄膜中相邻链间的能量传递是在三维空间发生的，而在溶液中能量是在单独的聚合物主链上沿链方向单维传递[59]。链内的能量传递效率远小于链间的能量传递效率，和 Beljonne 等近期的理论计算结果是相符的[69]。这意味着芴到芴酮的能量传递过程主要发生在不同链间而不是在同一链内。此外，PFN 薄膜的绿光发射呈非指数衰减，而相应的 PFN 稀溶液的绿光衰减却为简单的单指数行为。Kulkarni 等近期同样对芴-芴酮共聚物绿光带开展研究，得到的结果是其薄膜的绿光带遵循单指数

衰减变化，因而他们提出仅有一个发光物种，也就是“链上的单分子的芴酮缺陷”对绿光带产生贡献[58]。考虑到我们的工作中仪器的时间分辨率较 Kulkarni 等的更高(约 0.1ns 对几纳秒)，能够观察到更精细的动力学特征，使我们能更全面地了解绿光发射特征，揭示绿光带的成因。

4.3.3 树状化聚芴薄膜和溶液中的发光行为

树状化在抑制聚合物分子间相互作用上是行之有效的，因此得到广泛的应用[70,71]。在前文我们已经讨论了 PFN 中链间相互作用对绿光发射的重要作用，我们对不同代数的树状化聚芴(PFg1、PFg2、PFg3)进行了稳态和时间分辨荧光实验，以进一步详细研究树状化对聚芴发光性质的影响。

从树状化聚芴的薄膜的稳态荧光谱上[图 4.7(a)]看，随着树状基团尺寸的增大，相应的发光谱和振动结构都发生展宽，这是由于大的树状化基团导致的结构无序引起的[72,73]。因为存在相当强的分子链间的聚集相互作用，非树状化的聚芴 PF 发光谱和其他三个相比有着明显的差别。而对于不同代数的聚芴情况，我们预期的是更大的树状基团提供更强的位置隔离作用，最终导致更弱的链间相互作用。实际结果和我们的设想基本一致，PFg1、PFg2 和 PFg3 无论在薄膜还是溶液中都表现出类似的光谱特征，唯一的特例是 PFg1，它的薄膜发光 0→1 跃迁带相对强度大，这也是由于小的树状化基团对主链的

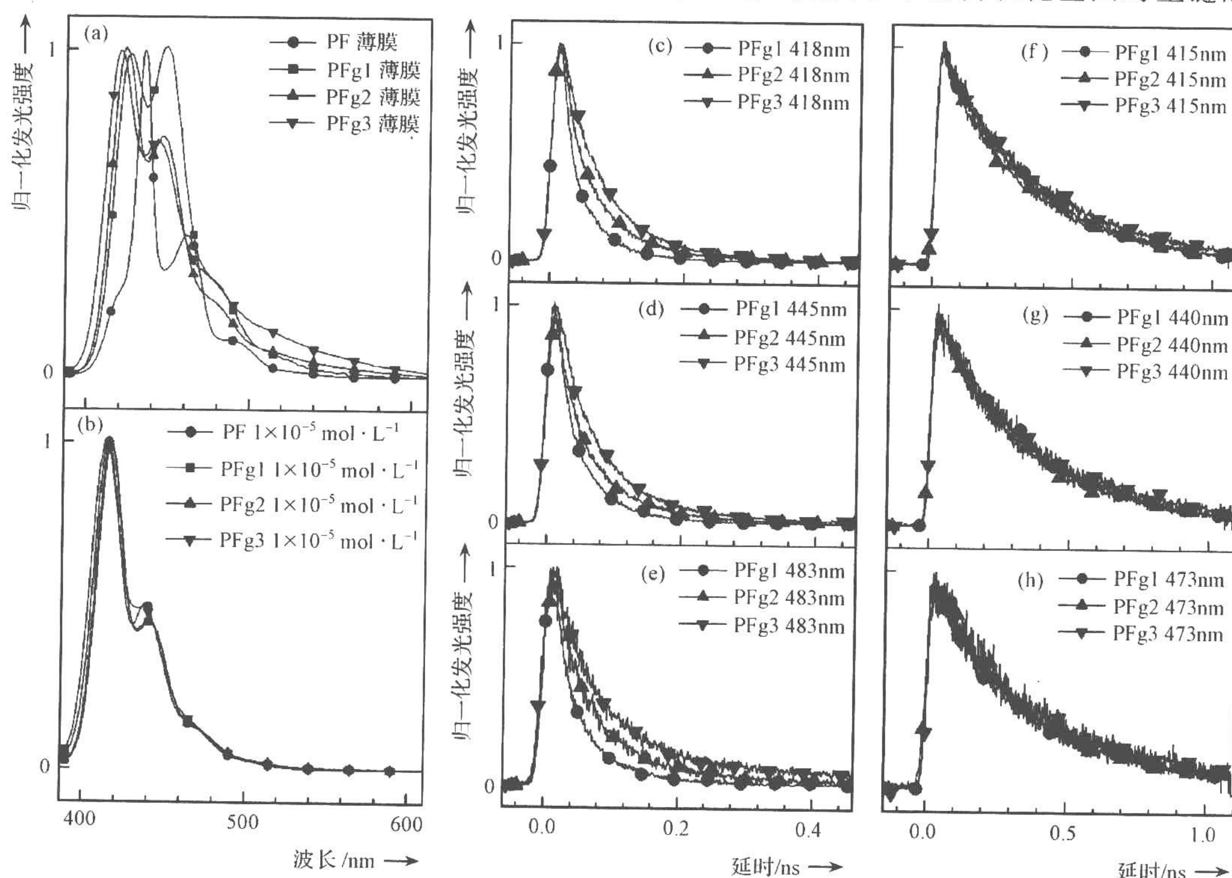


图 4.7 PF、PFg1、PFg2 和 PFg3 的薄膜(a) 和 1×10^{-5}mol・L^{-1} THF 溶液(b) 的稳态荧光光谱；PFg1、PFg2 和 PFg3 薄膜各发光峰的动力学曲线(c、d、e)和它们的 1×10^{-5}mol・L^{-1}THF 溶液各发光峰的动力学曲线(f、g、h)

包覆作用较小，仍然在一定程度上存在链间相互作用。

下面我们考察树状化聚芴的时间分辨光谱，图 4.7(c)、图 4.7(d)和图 4.7(e)为三个树状化聚芴薄膜发光的三个带的动力学变化，检测波长分别为 418nm、445nm 和483nm。我们可以看出随着树状化代数的增加，发光寿命逐渐延长。这说明树状化的确降低了链间相互作用，有效地阻止了在不同链间的能量传递，同时树状化基团的引入有利于稳定蓝光发射。而在溶液中的同样的三个发光带的动力学曲线(415nm、440nm 和 473nm)却观察不到明显差异[图 4.7(f)、图 4.7(g)和图 4.7(h)]。这是因为在溶液中聚合物被溶剂分子有效地分散，在此溶剂分子起到了隔离开聚合物主链的作用，所以树状化基团产生的影响已可忽略不计。动力学拟合分析也可以看出，树状聚芴溶液的蓝光发射的寿命远长于相应的薄膜的蓝光发射，并且各自的长波段的发光寿命略长于短波段的发光寿命，说明分子链间的相互作用仍具有一定的影响。

4.3.4 芴酮缺陷和链间相互作用的协同效应

前文中我们已经阐述了 PFN 中酮缺陷和链间相互作用的协同效应能增强绿光发射，为进一步研究这种协同效应，我们将不同代数的树状化聚芴分别和含缺陷聚芴进行掺杂实验来开展研究。我们按芴单元：芴酮单元＝40：1 的比例组成以下四组掺杂体系，PF/PFN、PFg1/PFN、PFg2/PFN 和 PFg3/PFN；其中，PF、PFN 以及树状化聚合物的芴单元摩尔比按照分子中重复单元的相对分子质量计算得到。

由图 4.8 中我们可以看出，随着树状化代数的增加，蓝光带的相对强度也增大，这就证明了树状化能有效地稳定蓝光发射。同时 PFg3 的蓝光强度较 PFg2 并无显著增加，表明两代以上的树状化对色稳定性的改善不明显。

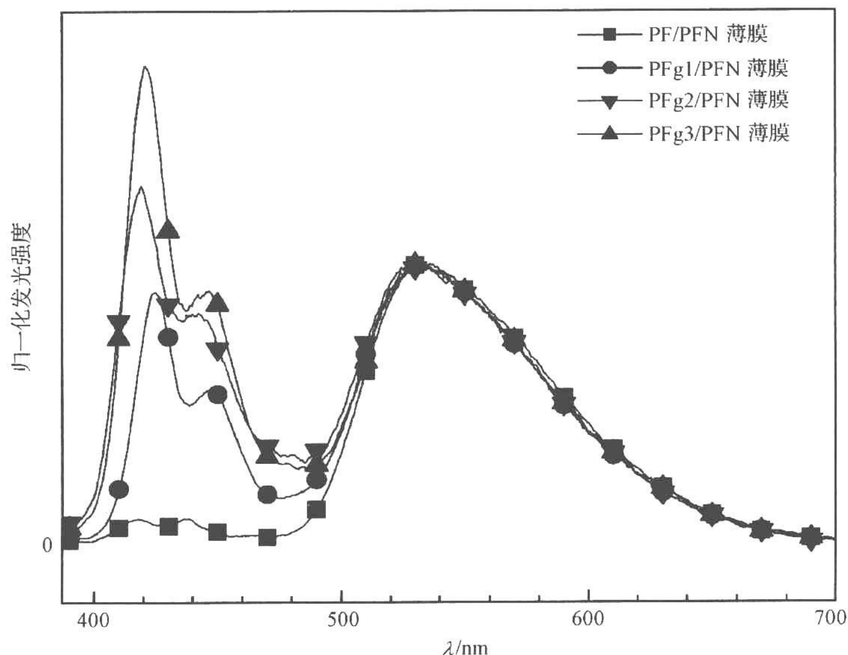


图 4.8 混合物薄膜的稳态荧光光谱

图 4.9 显示的是各掺杂体系绿光带的动力学曲线，其中混合物薄膜的曲线用虚线标注，纯 PFN 薄膜绿光带动力学曲线用实线标注作对照。为避免蓝光带的干扰，我们选择

了 570nm 为检测波长，而不是峰值波长的 535nm。从前文我们已经知道，绿光带来源于 PFN 中芴酮缺陷，而 PF、PFg1、PFg2 和 PFg3 在 500～600nm 区间都基本没有贡献。所有的聚芴类高分子都在蓝光区域有贡献，因此使蓝光带的发光动力学分析趋向复杂化，故此我们选择绿光带而非蓝光带的时间演化过程进行分析。我们在 PFN 中掺入不同代数的树状化聚芴改变的主要是分子链间的相互作用强度，通过观察这一变量对绿光发射的影响来探究它们之间的关系。

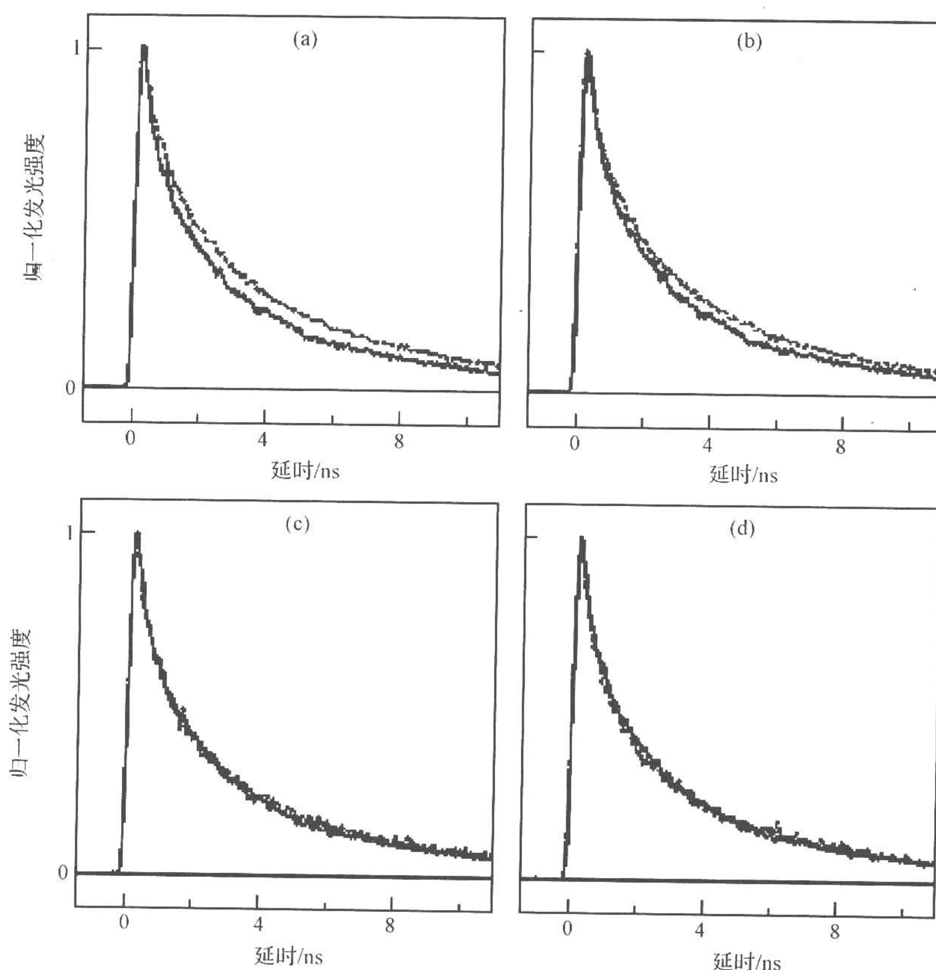


图 4.9 混合物薄膜的时间分辨荧光光谱

(a)、(b)、(c)、(d)分别为 PF、PFg1、PFg2、PFg3

掺杂样品薄膜的绿光发射都表现出非指数行为，其绿光带寿命较不掺杂的 PFN 薄膜有不同程度的增加。更有趣的是随着掺杂的树状化聚芴的代数的增加，绿光带发射寿命逐渐缩短，而由高代数树状聚合物 PFg2 和 PFg3 掺杂的混合物的样品和纯 PFN 样品的绿光寿命已经非常接近。我们认为，树状化聚芴的引入使得 PF 与 PFN 之间发生了不同程度的相互作用，使绿光寿命变长；另外，树状基团调控了树状化聚芴与 PFN 相互作用的强度，相互作用最强的 PF 其发光寿命最长，PFg1 其次，而 PFg2 和 PFg3 基本没有区别，寿命最短。570nm 的绿光寿命从 PF 的 4.9ns 变到 PFg3 的 4.5ns。PFg2 和 PFg3 两者表现出相似的绿光寿命则说明二代以上的树状聚芴对相互作用的调控作用已接近饱和，这也印证了前文中“两代以上的树状化对色稳定性的改善已不明显”的观点。

4.4 菌紫质光循环中视黄醛超快异构化过程[74]

细菌视紫红质(BR)是生长在盐湖中的极端嗜盐菌(*Halobacterium halobium*)原生质膜上的一种蛋白质[75]。细菌视紫红质是个分子质量相当大的蛋白(26kDa),它是一个由七个 α-螺旋组成的多肽链,通过席夫碱基与多肽链相连的生色团是一个视黄醛分子[76,77],BR 的一个特殊的生理功能是把光能转化成电化学势能,即实现质子从细胞内到细胞外的转运,同时产生生命体所需要的 ATP[78]。细菌视紫红质吸收光能后,视黄醛分子发生 C_{13},C_{14} 双键的异构化,由激发态的全反式构型变为基态的 13-顺式构型,再经过几个中间态,最后回复到起始的全反式构型[79,80]。细菌视紫红质的这一过程就是所谓的光循环过程,伴随着一个完整的光循环过程一个质子从紫膜的细胞内侧泵到细胞外侧。其中发生在 fs～ps 尺度上的从 I 到 K 的超快异构化过程,作为光循环的关键起始步骤,长期以来一直是研究的重点。我们这里以菌紫质(BR)为研究对象,运用飞秒时间分辨吸收光谱手段,探究菌紫质超快异构化的反应途径,确定异构化过程详细的反应历程图。

细菌视紫红质是从极端嗜盐菌的 R_1M_1 菌株中利用 Oesterhelt 等的提取方法[81]获得。激发波长采用605nm 的 BR 吸收峰长波位置,得到如图 4.10 所示的覆盖可见区和近红外区的瞬态吸收谱。其中可见光区的 500nm 以下为 I_{460} 的特征吸收带[82～85],530～610nm 为基态漂白过程,600nm 以上为 J_{625} 和 K_{590} 态的特征吸收信号[84,85],而700nm以上的负信号为激发态 BR 的受激荧光信号。可见光区 J 态、K 态吸收与基态漂白带重叠非常严重,给分析带来困难;而近红外区则是比较单纯的受激发射光谱。我们采用单波长拟合结合全局拟合分析手段,从简到繁地对整个光谱区域进行分段解析。

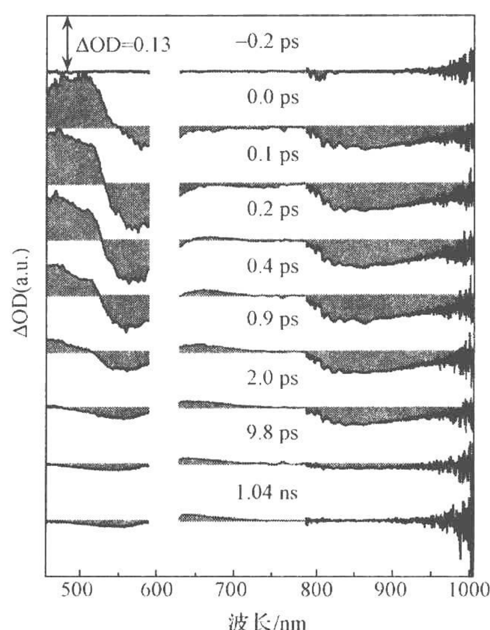


图 4.10 细菌视紫红质飞秒时间分辨宽波段吸收光谱图(激发光干扰的光谱区域被去除)

4.4.1 近红外区的全局拟合

近红外区的吸收光谱(图 4.10)表现为一个覆盖很宽波长范围(800～1000nm)的激

发态负信号，归属为 I_{460} 中间态的受激荧光信号。它的衰减趋势不能被单指数拟合，而是需要用两个指数拟合，对 810nm 到 975nm 的 30 条动力学曲线同时进行分析，得到两个时间常数(0.46±0.01)ps 和(2.0±0.4)ps，数值与文献一致[82,86,87]。其中快过程为主要衰减途径(约占 95%)，而慢过程所占比例很小。我们发现随着波长的蓝移，慢过程所占比例有所增加。考虑到这两个指数不可能属于同一激发态衰减的不同途径，这就意味着里面可能还包含着不同的光循环中间态和激发态的贡献。

根据长寿命过程的时间常数为 2ps，而寿命在此范围内的只可能是 J_{625} 中间态。但是根据三态模型异构化坐标来看 J 到基态的辐射跃迁较 I 到基态的辐射跃迁能量要低，即辐射中心波长要红移，但从拟合结果上来看，两个光谱成分中占主要的峰值在 870nm 左右，时间常数为 0.46ps，与 I 态特征相符；比例较小的光谱成分的峰值则为<840nm，并且其组分所占比重在整个波长区域没有明显的变化(图 4.11)，位于前者的短波长方向。这一现象与由异构化坐标推出的结果不相符合，因此 J_{625} 的可能性可以排除。考虑到实验用到的光适应紫膜样品中含有绝大部分的 13-*trans*，15-*anti* 的视黄醛构型(>95%)，但仍然含有微量的 13-*cis*，15-*syn* 式构型存在，在 13-*trans*，15-*anti* 构型激发的同时，13-*cis*，15-*syn* 构型也能被激发，产生近红外区的受激荧光过程，同时 13-*cis*，15-*syn* 构型 S_1 态和 S_0 态的能级间隔较 13-*trans*，15-*anti* 构型大，因而造成受激荧光峰位的蓝移。

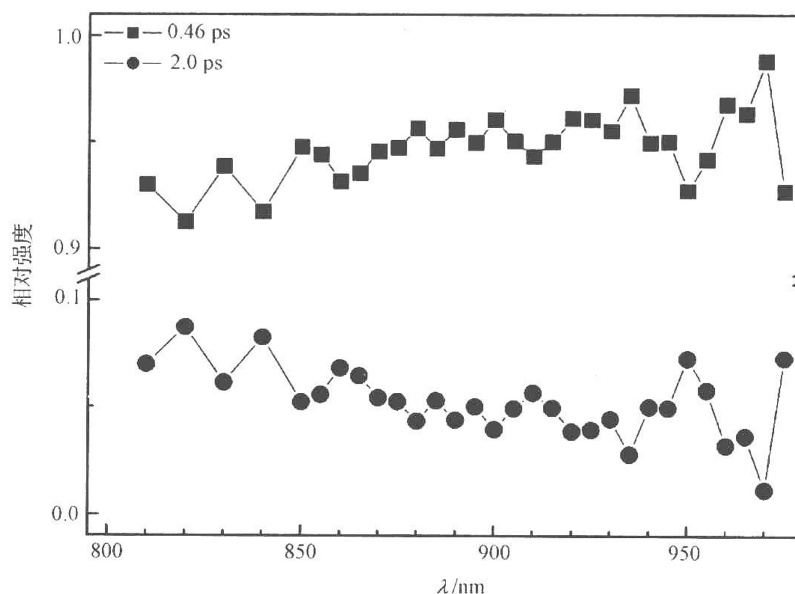


图 4.11　近红外全局拟合得到的两个组分的光谱贡献

4.4.2　激发态吸收 450nm 动力学曲线的分析

和近红外区动力学行为类似的是峰值 450nm 左右的吸收带，这里我们选择 450nm 位置动力学曲线进行分析，是为了避免基态漂白信号造成的长延时区域的负信号干扰。拟合结果得到两个时间常数分别为(0.48±0.02)ps 和(1.9±0.3)ps，与近红外区两个过程时间常数保持一致，证明此波长处的正信号和近红外区的负信号来源于同一个中间态，即 I_{460} 中间态[图 4.12(a)]。

这里长寿命过程的时间常数和近红外区结果保持一致，也排除了近红外区存在 J 态

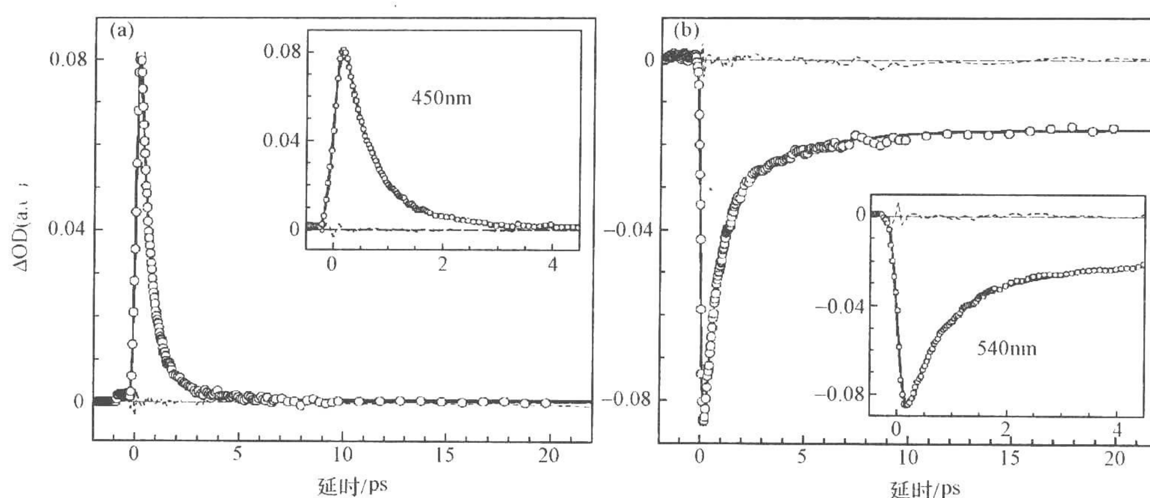


图 4.12　450nm (a)，540nm (b)动力学曲线及其曲线拟合分析

荧光的可能性，因为如果近红外区 2ps 是 J 中间态受激荧光的过程，就无法解释可见区 1.9ps 的过程了。所以长寿命成分应该是由天然光适应细菌视紫红质中的少量异构体造成的。

4.4.3　基态漂白 540nm 动力学曲线的分析

基态漂白信号的动力学变化受到多方面的影响，首先，是 I 态的衰减变化，其次，J 态和 K 态的形成和衰减，即它要有 I 态的两个衰减过程和 JK 态的衰减过程。根据两态模型的假设，J 是 K 的激发态，到 K 是 100%转化的，因此 JK 态的衰减过程可以采用一个特定时间常数的上升过程来表达，而这一时间常数是与 I 态的衰减时间常数一致的。我们这里采用 540nm 作为基态漂白的代表波长位置，以避开长波方向 K_{590} 中间态的正吸收影响。因为在此波长尚有 I 态特征吸收和基态漂白信号重叠，但由于基态漂白负信号和 I_{460} 正吸收有着相同的时间常数，因而并不会增加拟合的复杂性。事实上，除了 I 态的一部分能重新回到基态，JK 态向后面组分的转化在 μs 尺度以下(K 的寿命是 2μs)都不会再引起基态漂白信号的改变。也就是说，从 I 中间态开始，产生了分支，一部分通过荧光回到基态，重新形成全反式细菌视紫红质，另一部分则发生超快异构化过程，进入光循环。进入光循环的这一部分所引起的基态漂白是不恢复的，可以用一个形成指数来拟合，而这个指数与 I 的衰减时间常数相关。因此，我们尝试用两个衰减指数和一个相关的形成指数的拟合函数来拟合，得到的两个时间常数为(0.71±0.02)ps 和(6.5±0.7)ps，与 450nm 结果不一致，这是否意味着 540nm 还包含有其他的过程呢？对 450nm 和 540nm 两条动力学曲线采用两个衰减指数和一个相关的形成指数的拟合函数来拟合，得到两个指数分别为(0.50±0.01)ps 和(2.9±0.2)ps，并且快衰减过程在 450nm 曲线所占比例为 0.94，在 540nm 曲线所占比例为 0.76，二者相差很大，这更说明 540nm 处可能还有其他的发生在 ps 尺度的过程，而这只可能是 J_{625} 态。这证明两态模型假设的不合理，J 不能完全转化为 K 态。此外，540nm 还受到 J 态和 K 态特征吸收带的影响，也一定程度上增加了动力学行为的复杂性，给拟合分析带来了困难。

因此我们采用两个衰减和两个相关的形成指数的函数进行拟合，得到两个时间常数

为(0.50±0.02)ps 和(3.2±0.5)ps,分别对应 I 态和 J 态的衰减时间常数,各包含一个衰减过程和一个上升过程[图 4.12(b)]。我们看出,3.2ps 的上升过程物理意义就是多少基态的 BR 分子形成了 K 态,0.5ps 的衰减过程物理意义就是被激发的 BR 分子回到基态,那么形成 K 态的 BR 分子数占总的被激发的分子数的比例就可以用前者的指前因子与后者的指前因子来表示,为 0.25。这个数值和前人实验测定的光致异构化量子效率 0.64[88~91]有所偏差。这可能是由于其中实际包含了更多的过程,受到 I_{460} 态正吸收带和 J_{625}、K_{590} 态正吸收带的影响所致。

4.4.4 光产物 630nm 动力学曲线的分析

600~700nm 波长范围的光谱特征对于研究超快异构化过程有着相当的重要性,因为它包含着细菌视紫红质光循环两个重要的光产物 J_{625} 和 K_{590} 的动力学行为。在代表波长 630nm 的曲线中包含着几个主要的动力学特征:①一个激发后迅速产生的基态漂白负信号;②一个较慢的(100~300fs)基态漂白的回复过程;③一个逐渐形成(400~600fs)的正信号;④发生在 3~5ps 的激发态吸收衰减;⑤15ps 后的长寿命吸收信号。特征①和②是因为基态漂白的影响,特征③对应 J 中间态的形成,而这应与 I 中间态的衰减相关,特征④对应 J 的衰减,而特征⑤则是由于 K 的形成,与 J 的衰减时间常数相关。

因此,630nm 的分析就可以用两个衰减指数和两个相关的上升指数的函数来进行,我们得到拟合后的两个时间常数分别为(0.42±0.02)ps 和(3.2±0.6)ps[图 4.13(a)]。这两个时间常数和 540nm 得到的结果在误差范围内是一致的,证明我们的拟合过程是可信的,设计的模型是合理的。

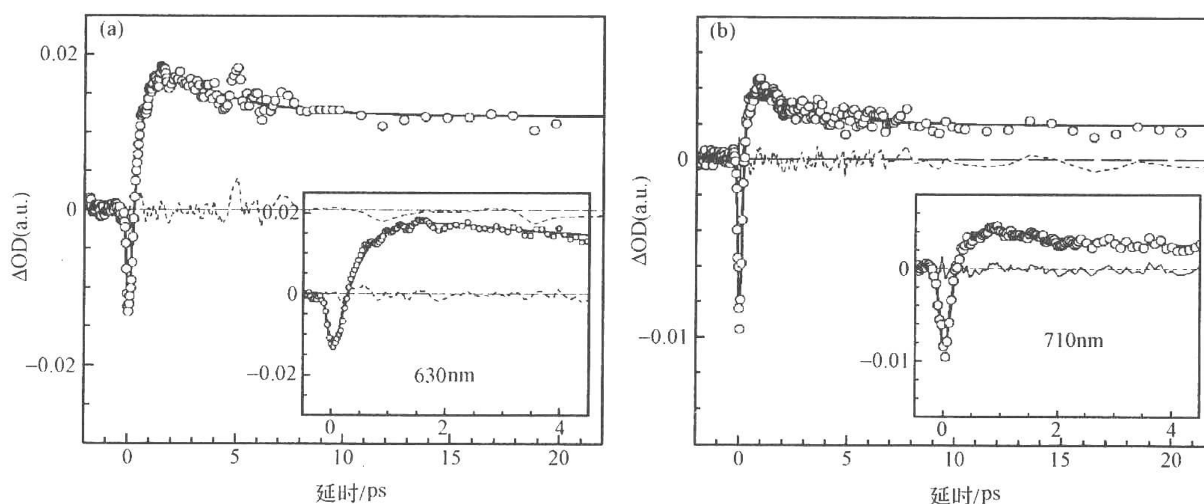


图 4.13 630nm (a)、710nm (b)动力学曲线及其拟合分析

4.4.5 可见区受激荧光 710nm 动力学曲线的分析

通过对可见区更长波段的动力学曲线的考察,我们发现一个有趣的现象:随着波长红移,延时早期产生的负信号强度开始逐渐降低然后又开始上升,到 710nm 重新达到最大。从图 4.10 中零时刻附近的负信号在 600~750nm 是有明显的分叉结构的,中间在 670nm 附近有一波谷。早期的飞秒单波长动力学研究得到的 660nm 动力学曲线上的负信号被

认为是由单纯的激发态受激发射引起的[92,93]，但从基态BR的稳态吸收谱大于100nm的半高宽我们认为660nm不可避免地要受到基态漂白信号的影响，因此我们推测此波长将可能同时受到基态漂白和受激荧光过程的共同作用。结合我们实验得到的零时刻附近长波的600～750nm段双峰结构的吸收谱，我们将短波方向的负峰归属为基态漂白信号，而能量较低的负峰认为是激发态的受激荧光信号。根据这一观点，前面的630nm动力学曲线的负信号主要为基态漂白的贡献，而在710nm，负信号的另一个极大值位置，则主要是受激荧光的贡献了。

细菌视紫红质的基态漂白信号在我们测量的25ps的延时范围内是部分恢复的，而受激荧光信号却是完全恢复的。因此我们用两个衰减指数一个上升指数的函数对710nm动力学曲线进行拟合分析，得到两个时间常数分别为(0.14±0.02)ps和(2.7±0.8)ps[图4.13(b)]。长寿命成分反映了J的衰减和K的形成过程，而短寿命成分反映了受激荧光的衰减过程。我们注意到这一短寿命的受激荧光过程的衰减较近红外区的受激荧光过程要快得多(0.14ps对0.46ps)，说明除I_{460}态外可能存在另一个发光中间态，它的寿命比I中间态还要短。我们推测，这一快速的受激荧光过程可能来源于细菌视紫红质激发后从Frank-Condon跃迁区域(H态)辐射跃迁回基态产生的发光过程，该过程早于随后产生的I态的约0.5ps发光过程。这一荧光信号将有助于解释了不同实验得到的BR自发荧光发射光谱和受激荧光发射谱的差别[94～96]。

参考文献

[1] Norrish R G W, Porter G. Chemical reactions produced by very high light intensities. Nature, 1949, 164:658

[2] Kahlow M A, Jarzeba W, DuBruil T P et al. Ultrafast emission spectroscopy in the ultraviolet by time-gated upconversion. Rev Sci Instrum, 1988, 59:1098

[3] Goodberlet J, Wang J, Fujimoto J G et al. Starting dynamics of additive-pulse mode locking in the Ti:Al_2O_3 laser. Opt Lett, 1990, 15:1300

[4] Backus S, Durfee C G, Murnane M M et al. High power ultrafast lasers. Rev Sci Instrum, 1998, 69: 1207

[5] 特罗 N J. 现代分子光化学. 姚绍明等译. 北京:科学出版社,1987

[6] 姜月顺等. 光化学. 北京:化学工业出版社,2005

[7] 吴世康. 高分子光化学导论——基础和应用. 北京:科学出版社,2003

[8] Turro N J. Modern Molecular Photochemistry. New York: Benjamin, 1978

[9] Andrews D L, Demidov A A. An introduction to laser spectroscopy (2). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002

[10] Porter G. Flash photolysis and spectroscopy——A new method for the study of free radical reactions. Proc R Soc London, Ser A, 1950, 200: 284

[11] Norrish R G W, Porter G, Porter. Spectroscopy of the H-O explosion initiated by the flash photolysis of NO_2. Proc R Soc London, Ser A, 1952, 210:439

[12] Porter G, Wright F J. Studies of free-radical reactivity by the methods of flash photolysis. The photochemical reaction between chlorine and oxygen. Discuss Faraday Soc, 1953, 14:23

[13] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby. Nature, 1960, 187:493

[14] Hellwarth R W. Theory of the pulsation of fluorescent light from ruby. Phys Rev Lett, 1961, 7:9

[15] Mocker H W, Collins R J. Mode competition and self-locking effects in a Q-switched ruby laser. Appl Phys Lett, 1965, 7:270
[16] Froehly C, Lacourt A, Vienot J C. Time impulse response and time frequency response of optical pupils. Experimental conrmations and applications. J Opt (Paris), 1973, 4:183
[17] Gaviola Z, Ein Fluorometer. Apparat zur Messung von. Z Phys, 1926, 42:853
[18] Bennett R G. Instrument to measure fluorescence lifetimes in the millimicrosecond region. Rev Sci Instrum, 1960, 31:1275
[19] Bollinger L M, Thomas G E. Measurement of the time dependence of scintillation intensity by a delayed-coincidence method. Rev Sci Instrum, 1961, 32:1044
[20] O'Connor D V, Phillips D. Time-Correlated Single Photon Counting. London: Academic Press, 1984
[21] Wang C L, Lerche R A, Medecki H. Neutron streak tube. Rev Sci Instrum, 1986, 57:1749
[22] Lerche R A, Phillion D W, Tietbohl G L. 25-ps neutron detector for measuring ICF-target burn history. Rev Sci Instrum, 1995, 66:933
[23] Fleming G R. Chemical application of ultrafast spectroscopy. New York:Oxford, 1986, 124
[24] Rosenthal S J, Xie X, Du M et al. Femtosecond solvation dynamics in acetonitrile: observation of the inertial contributior to the solvent response. J Chem Phys, 1991, 95:4715
[25] Gustavsson T, Baldacchino G, Mialocq J C. A femtosecond fluorescence up-conversion study of the dynamic stokes shift of the DCM dye molecule in polar and non-polar solvents. Chem Phys Lett, 1995, 236:587
[26] Wu Y S, Li J, Ai X C et al. Interplay between the keto defect and the interchain interaction on the green emission of fluorene-based polymer. J Phys Chem A, 2007, 111:11473
[27] 吴义室,黎静,艾希成等.树枝化对聚芴类分子发光行为的影响.高等学校化学学报,2007, 28:1925
[28] Pei Q, Yang Y. Efficient photoluminescence and electroluminescence from a soluble polyfluorene. J Am Chem Soc, 1996. 118:7416
[29] Ranger M, Rondeau D, Leclerc M. New well-defined poly(2,7-fluorene) derivatives: photoluminescence and base doping. Macromolecules, 1997, 30:7686
[30] Klarner G, Davey M H, Chen W D et al. Colorfast blue-light-emitting random copolymers derived from di-n-hexylfluorene and anthracene. Adv Mater, 1998, 10:993
[31] Marsitzky D, Vestberg R, Blainey P et al. Self-encapsulation of poly-2,7-fluorenes in a dendrimer matrix. J Am Chem Soc, 2001, 123:6965
[32] Xia C J, Advincula R C. Decreased aggregation phenomena in polyfluorenes by introducing carbazole copolymer units. Macromolecules, 2001, 34:5854
[33] Gross M, Müller D C, Nothofer H G et al. Improving the performance of doped pi-conjugated polymers for use in organic light-emitting diodes. Nature, 2000, 405:661
[34] Grice A W, Bradley D D C, Bernius M T et al. High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes. Appl Phys Lett, 1998, 73:629
[35] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B et al. Electroluminescence in conjugated polymers. Nature, 1999, 397:121
[36] Virgili T, Lidzey D G, Bradley D D C. Efficient energy transfer from blue to red in tetraphenylporphyrin-doped poly(9,9-dioctylfluorene) light-emitting diodes. Adv Mater, 2000, 12:58
[37] Lane P A, Palilis L C, O'Brien D F et al. Origin of electrophosphorescence from a doped polymer light emitting diode. Phys Rev B, 2001, 63:235206

[38] Li B S, Li J, Fu Y Q et al. Porphyrins with four monodisperse oligofluorene arms as efficient red light-emitting materials. J Am Chem Soc, 2004, 126:3430
[39] Teetsov J, Fox M A. Photophysical characterization of dilute solutions and ordered thin films of alkyl-substituted polyfluorenes. J Mater Chem, 1999, 9:2117
[40] Grell M, Knoll W, Lupo D et al. Blue polarized electroluminescence from a liquid crystalline polyfluorene. Adv Mater,1999, 11:671
[41] Virgili T, Marinotto D, Lanzani G et al. Ultrafast resonant optical switching in isolated polyfluorenes chains. Appl Phys Lett, 2005, 86:091113
[42] Long X, Grell M, Malinowski A et al. Spectral narrowing phenomena in the emission from a conjugated polymer, Inbasekaran M, Woo E P Opt Mater, 1998, 9:70
[43] Bliznyuk V N, Carter S A, Scott J C et al. Electrical and photoinduced degradation of polyfluorene based films and light-emitting devices. Macromolecules, 1999, 32:361
[44] Herz L M, Phillips R T. Effects of interchain interactions, polarization anisotropy, and photo-oxidation on the ultrafast photoluminescence decay from a polyfluorene. Phys Rev B, 2000, 61:13691
[45] Li J, Li Z, Zhan C M et al. Synthesis of polysiloxanes exhibiting both photoconductive and electro optical properties. Synth Met,1999, 101:127
[46] Teetsov J A, Vanden B D A. Imaging molecular and nanoscale order in conjugated polymer thin films with near-field scanning optical microscopy. J Am Chem Soc, 2001, 123:3605
[47] Zeng G, Yu W L, Chua S J et al. Spectral and thermal spectral stability study for fluorene-based conjugated polymers. Macromolecules, 2002, 35:6907
[48] Gong X, Moses D, Heeger A J et al. Excitation energy transfer from polyfluorene to fluorenone defects. Synth Met, 2004, 141:17
[49] Lupton J M, Craig M R, Meijer E W. On-chain defect emission in electroluminescent polyfluorenes. Appl Phys Lett, 2002, 80:4489
[50] List E J W, Guentner R, Scandiucci de Freitas P et al. The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials. Adv Mater, 2002, 14:374
[51] Zojer E, Pogantsch A, Hennebicq E et al. Green emission from poly(fluorene)s: The role of oxidation. J Chem Phys, 2002, 117:6794
[52] Scherf U, List E J W. Semiconducting polyfluorenes - Towards reliable structure-property relationships. Adv Mater, 2002, 14:477
[53] Gong X, Iyer P K, Moses D et al. Electrophosphorescence from a polymer guest-host system with an iridium complex as guest: Forster energy transfer and charge trapping. Adv Funct Mater, 2003, 13:325
[54] Craig M R, de Kok M M, Hofstraat J W et al. Improving color purity and stability in a blue emitting polyfluorene by monomer purification. J Mater Chem, 2003, 13:2861
[55] Romaner L, Pogantsch A, Scandiucci de Freitas P et al. The origin of green emission in polyfluorene-based conjugated polymers: On-chain defect fluorescence. Adv Funct Mater,2003, 13:597
[56] Gaal M, List E J W, Scherf U. Excimers or emissive on-chain defects. Macromolecules,2003, 36:4236
[57] Surin M, Hennebicq E, Ego C et al. Correlation between the microscopic morphology and the solid state photoluminescence properties in fluorene-based polymers and copolymers. Chem Mater, 2004, 16:994
[58] Kulkarni A P, Kong X X, Jenekhe S A. Fluorenone-containing polyfluorenes and oligofluorenes:

photophysics, origin of the green emission and efficient green electroluminescence. J Phys Chem B, 2004, 108:8689
[59] Becker K, Lupton J M, Feldmann J et al. On-chain fluorenone defect emission from single polyfluorene molecules in the absence of intermolecular interactions. Adv Funct Mater, 2006, 16:364
[60] Franco I, Tretiak S. Electron-vibrational relaxation of photoexcited polyfluorenes in the presence of chemical defects: A theoretical study. Chem Phys Lett, 2003, 372:403
[61] Sims M, Bradley D D C, Ariu M et al. Understanding the origin of the 535 nm emission band in oxidized poly(9,9-dioctylfluorene): The essential role of inter-chain/intersegment interactions. Adv Funct Mater, 2004, 14:765
[62] Kim J, Swager T M. Control of conformational and interpolymer effects in conjugated polymers. Nature, 2001, 411:1030
[63] DiCésare N, Belletête M, Marrano C et al. Intermolecular interactions in conjugated oligothiophenes. 1. Optical spectra of terthiophene and substituted terthiophenes recorded in various environments. J Phys Chem A, 1999, 103:795
[64] DiCésare N, Belletête M, Marrano C et al. Intermolecular interactions in conjugated oligothiophenes. 2. Quantum chemical calculations performed on crystalline structures of terthiophene and substituted terthiophenes. J Phys Chem A, 1999, 103:3864
[65] Jenekhe S A, Osaheni J A. Excimers and exciplexes of conjugated polymers. Science, 1994, 265:765
[66] Jenekhe S A. Excited-state complexes of conjugated polymers. Adv Mater, 1995, 7:309
[67] Panozzo S, Vial J C, Kervella Y et al. Fluorene-fluorenone copolymer: Stable and efficient yellow-emitting material for electroluminescent devices. J Appl Phys, 2002, 92:3495
[68] Chi C Y, Im C, Enkelmann V et al. Monodisperse oligofluorenes with keto defect as models to investigate the origin of green emission from polyfluorenes: Synthesis, self-assembly, and photophysical properties. Chem Eur J, 2005, 11:6833
[69] Beljonne D, Pourtois G, Silva C et al. Interchain vs. intrachain energy transfer in acceptor-capped conjugated polymers. P Natl Acad Sci USA, 2002, 99:10982
[70] Lupton J M, Samuel I D W, Beavington R et al. Control of mobility in molecular organic semiconductors by dendrimer generation. Phys Rev B, 2001, 63:155206
[71] Lupton J M, Samuel I D W, Beavington R et al. Control of charge transport and intermolecular interaction in organic light-emitting diodes by dendrimer generation. Adv Mater, 2001, 13:258
[72] Lupton J M, Samuel I D W, Beavington R et al. Origin of spectral broadening in pi-conjugated amorphous semiconductors. Phys Rev B, 2002, 66:155206
[73] Lupton J M, Samuel I D W, Burn P L. Influence of dendronization on spectral diffusion and aggregation in conjugated polymers. Adv Funct Mater, 2003, 13:154
[74] 吴义室,钟声,艾希成等.高等学校化学学报,2008, 29:140
[75] Oesterhelt D, Stoeckenius W. Rhodopsin-like protein from the purple membrane of halobacterium halobium. Nature New Biol, 1971, 233:149
[76] Lewis A, Spoonhower J, Bogomolni R A et al. Tunable laser resonance Raman spectroscopy of bacteriorhodopsin. Proc Natl Acad Sci USA, 1974, 71:4462
[77] Katre N V, Wolber P K, Stoeckenius W et al. Attachment site(s) of retinal in bacteriorhodopsin. Proc Natl Acad Sci USA,1981, 78:4068
[78] Racker E, Stoeckenius W. Reconstitution of purple membrane vesicles catalyzing light-driven pro-

ton uptake and adenosine triphosphate formation. J Biol Chem, 1974, 249:662
[79] Pettei M J, Yudd A P, Nakanishi K et al. Identification of retinal isomers isolated from bacteriorhodopsin. Biochemistry, 1977, 16:1955
[80] Braiman M, Mathies R A. Resonance Raman spectrâ of bacteriorhodopsin's primary photoproduct: evidence for a distorted 13-cis retinal chromophore. Proc Natl Acad Sci USA, 1982, 79:403
[81] Polland H J, Franz M A, Zinth W et al. Early picosecond events in the photocycle of bacteriorhodopsin. Biophys J, 1986, 49:651
[82] Mathies R A, Cruz C H B, Pollard W T et al. Direct observation of the femtosecond excited-state cis-trans isomerization in bacteriorhodopsin. Science,1988, 240:777
[83] Kobayashi T, Terauchi M, Kouyama T et al. Tunable laser resonance Raman spectroscopy of bacteriorhodopsin. Proc SPIE-Int Soc Opt Eng, 1991, 1403:407
[84] Nuss M C, Zinth W, Kaiser W et al. Femtosecond spectroscopy of the first events of the photochemical cycle in bacteriorhodopsin. Chem Phys Lett, 1985, 117:1
[85] Kryukov P G, Matveets Y A, Sharkov A V et al. Lasers in photomedicine and photobiology. Berlin: Springer,1980
[86] Dobler J, Zinth W, Kaiser W et al. Excited-state reaction dynamics of bacteriorhodopsin studied by femtosecond spectroscopy. Chem Phys Lett, 1988, 144:215
[87] Van den Berg R, Jang H C, Bitting D J et al. Subpicosecond resonance Raman spectra of the early intermediates in the photocycle of bacteriorhodopsin. Biophys J, 1990, 58:135
[88] Tittor J, Oesterhelt D. The quantum yield of bacteriorhodopsin. FEBS Lett, 1990, 263:269
[89] Govindjee R, Balashov S P, Ebrey T G. Quantum efficiency of the photochemical cycle of bacteriorhodopsin. Biophys J, 1990, 58:597
[90] Rohr M, Gartner W, Schweitzer G et al. Quantum yields of the photochromic equilibrium between bacteriorhodopsin and its bathointermediate K: femto - and nanosecond optoacoustic spectroscopy. J Phys Chem, 1992, 96:6055
[91] Logunov S L, El-Sayed M A, Song L. Photoisomerization quantum yield and apparent energy content of the K intermediate in the photocycles of bacteriorhodopsin, its mutants D85N, R82Q, and D212N, and deionized blue bacteriorhodopsin. J Phys Chem, 1996, 100:2391
[92] Ye T, Friedman N, Gat Y et al. On the nature of the primary light-induced events in bacteriorhodopsin: ultrafast spectroscopy of native and C13=C14 locked pigments. J Phys Chem B, 1999, 103: 5122
[93] Aharoni A, Hou B, Friedman N et al. Non-isomerizable artificial pigments: implications for the primary light-induced events in bacteriorhodopsin. Biochemistry (Moscow), 2001, 66:1210
[94] Hasson K C, Gai F, Anfinrud P A. The photoisomerization of retinal in bacteriorhodopsin: experimental evidence for a three-state model. Proc Natl Acad Sci USA,1996, 93:15124
[95] Gai F, Hasson K C, McDonald J C et al. Chemical dynamics in proteins: the photoisomerization of retinal in bacteriorhodopsin. Science, 1998, 279:1886
[96] Haran G, Wynne K, Xie A H et al. Excited state dynamics of bacteriorhodopsin revealed by transient stimulated emission spectra. Chem Phys Lett, 1996, 261:389

（本章作者：付红兵，吴义室）

第5章　光反应中间体及高级激发态的光化学*

反应中间体及高级激发态的光化学是20世纪80年代开始并发展起来的，在文献中已陆续发表了一些专题评述[1~4]。它是伴随着激光技术在光化学中广泛应用而诞生的。本质上讲，它是多光子光化学的研究内容之一。本章讨论的主要问题将仅限于双光子过程。

激光光源同一般光源相比，最大特点是单色性强，从而导致激光光源的短脉冲能量特别大。在一个脉冲中可达到$10^{16}\sim10^{18}$个光子，因此单光子激发所产生的反应中间体包括最低激发态的浓度则很高。

双光子激发可分为两种：一是同步双光子过程，它是采用单一激光，用相同能量的两个光子连续激发一种物质；另一种是分步双光子激发方法，两个光子的能量既可以相同也可以不同，用来激发一种物质的二束激光的时间间隔可根据物质的特性和研究目的而设定。

分步双激光技术从20世纪80年代中期开始应用于光化学研究中，特别是在凝聚相化学中为研究反应中间体及其激发态以及光敏感分子的高级激发态的物理和化学性质提供了一种方便有效的方法。在这方面，Scaiano等[4]已进行过较为全面的评述。分步双激光技术的广泛应用有助于发现新反应，阐明光反应机制和发展新技术，如分子器件、光电子功能材料等。本章将主要介绍以下几个方面的内容：

(a) 分步双激光技术与一般光化学方法；

(b) 分步双激光技术的简介；

(c) 激发态反应中间体的荧光光谱研究；

(d) 激发态反应中间体的瞬态吸收光谱；

(e) 激发态反应中间体的光电离；

(f) 激发态反应中间体的光裂解；

(g) 激发态自由基和卡宾的分子间反应；

(h) 高级激发态的光物理和光化学；

(i) 多光子过程理论。

5.1　分步双激光技术与一般光化学方法

分步双激光技术与普通光化学方法相比较主要存在以下三个特点。

(1) 分步双激光(two-step two-laser)也叫分步双光子(two-step two-photon)，它不同于从前在文献中提到的双光子(biphoton)过程，前者指两个光子具有不同的波长，一个被物质吸收后，延迟一个特定的时间再吸收另一个激光光子；后者则是两个等能光子，在

* 国家自然科学基金重点资助项目(No. 29832030)。

多数情况下，为两个激光光子几乎同时被物质吸收。

激光激发可以得到相当高浓度的激发态或中间体。典型情况下，每一个脉冲可获得的浓度为 10～100μmol，这样高的浓度，为研究中间体的进一步激发、光解、衰减和其他光物理和光化学性质提供了方便。

(2) 分步双激光激发一种物质，可产生高能的激发态，从而导致新的化学反应；而普通光源则一般只能获得最低激发态。

(3) 当一个光化学反应的中间体在衰变机制中存在一级和二级动力学过程时，用激光激发有利于二级动力学反应。

明确了以上三个特点之后，对下面的讨论是非常有帮助的。

5.2 分步双激光技术的简介

在分步双激光技术面世之前，多光子光化学的研究都是建筑在单一激光的基础上。单激光双光子过程对于了解反应机制或反应动力学往往不能提供充分的证据，因此所得结论往往带有很大的局限性。

分步双光子过程要求用两束激光，其波长、能量和两束脉冲激光之间的间隔时间可分别按研究对象或被激发的物质以研究目的加以设定，典型的分步双激光光解装置的方框图如图 5.1 所示[5]。

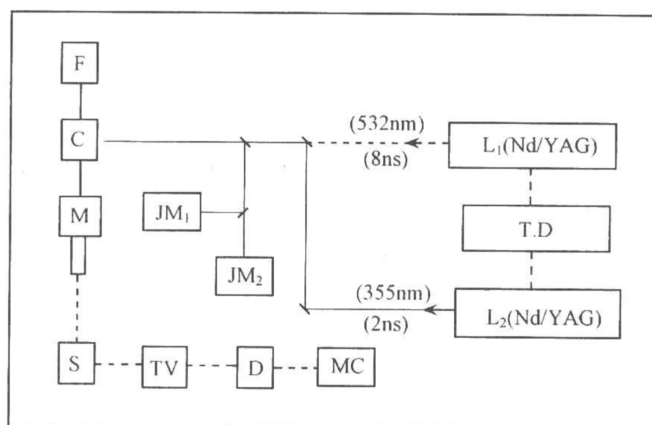


图 5.1 典型分步双激光光解方框图

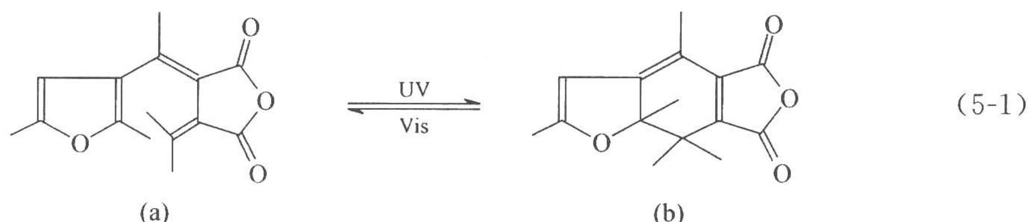
L_1 和 L_2 为两个激光器或一种激光器，分别输出 λ_1 和 λ_2 两种波长的激光；T. D 为时间延迟控制器，用于在两个不同波长的激光之间设定时间间隔；JM_1 和 JM_2 为焦耳能量计，用于测量两种波长每个脉冲所提供的能量；C 为样品池；F 为闪光灯，为测定瞬态吸收用光源；M 为单色仪；PM 为光电倍增管；S 为示波器，TV 为条纹相机；D 为数字转换器；MC 为微型计算机

L_1 和 L_2 根据研究的对象和体系，分别选用不同的激光器，提供不同的激光波长和脉冲宽度，根据所研究中间体的寿命设定时间延迟的长短。最常用的是在纳秒(10^{-9}s)级时间刻度上。近年来皮秒级(10^{-12}s)，甚至飞秒(10^{-15}s)时间刻度上的分步双激光光解已经有报道[6]。例如若以钕玻璃激光器(Nd/YAG)为基频(1064nm)分别经双倍频和三倍频则可转换为两种不同波长的脉冲光源，其波长分别为 532nm 和 355nm。

在分步双激光技术中，第一个激光，主要用于合成目的，叫做合成激光(syntheticla-

ser)，即用于产生所要研究的中间体或最低激发态；第二激光用于激发中间体或最低激发态，叫做光解激光(photolysis laser)，其作用类似于在常用的单激光闪光光解中所起的角色。用这种方法可以测定激发态反应中间体的瞬态吸收光谱、荧光发射光谱、衰减寿命及动力学、能量转移和淬灭等光物理和光化学特性。

量子产率的测定在光化学研究中的重要意义是不言而喻的。同样在分步双激光光化学中，也应当测定反应的量子产率。Scaiano 等[7]利用 Heller 等深入研究过的俘精酸酐的可逆反应，作为分步双激光光化学的露光计获得很大成功。如反应式(5-1)所示：



(5-1)

该标准反应的量子产率 Φ 分别为 $\Phi_{a\rightarrow b}=0.2$，$\Phi_{b\rightarrow a}=0.6$，以此为标准即可测定其他反应的相对量子产率。

在利用分步双激光光解技术进行研究时，还有两点应当指出：第一，这种方法所研究的短寿命组分，有时也可用低温基体隔离技术(low temperature matrix isolation)，其目的在于使短寿命组分延长寿命，以利于研究；第二，单激光脉冲有时也可以进行双光子光化学研究，但与分步双激光技术相比，其主要不足在于以下两点：其一，能直接进行双光子研究的对象非常有限；其二，在确认其反应机制方面显得非常无力。

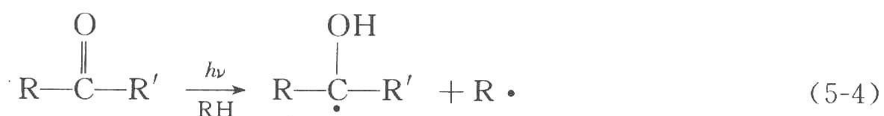
激发态及反应中间体的荧光量子产率的测定方法也已经有所报道[8,9]。

5.3　激发态反应中间体的荧光光谱研究

由合成激光产生的反应中间体，可以是第一激发态(包括单重态和三重态)、自由基中间体、离子自由基对或自由离子以及离解片等。根据其衰减寿命的研究和瞬态吸收光谱特点，选择特定的激发波长和延迟时间，然后用第二个激光进行激发获得反应中间体的激发态。以自由基为例，其合成方法和利用的反应有以下六种：

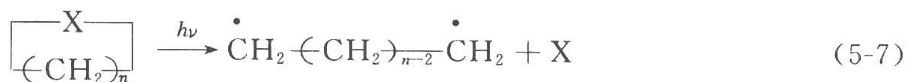

$$R—X \xrightarrow{h\nu} R\cdot + X\cdot \tag{5-2}$$


$$R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—R' \xrightarrow{h\nu} R\cdot + CO + R'\cdot \tag{5-3}$$


$$R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—R' \xrightarrow[RH]{h\nu} R—\overset{OH}{\overset{|}{\dot{C}}}—R' + R\cdot \tag{5-4}$$


$$R—H + t\text{-}BuO\cdot \xrightarrow{h\nu} R\cdot + t\text{-}BuOH \tag{5-5}$$


$$R—X \xrightarrow{e^-} R\cdot + X^- \tag{5-6}$$


$$\overline{\lfloor{—X—}\rfloor}\!\!\!\!(CH_2)_n \xrightarrow{h\nu} \dot{C}H_2(CH_2)_{n-2}\dot{C}H_2 + X \tag{5-7}$$

反应式(5-2)是基于 C—X 键的光裂解，往往是产生烯甲基和芳甲基自由基的方便方法；反应式(5-3)是典型的酮类、醚类和砜类的光裂解反应，它的方便之处在于同时形成两个相同或不同结构的自由基；反应式(5-4)是基于羰基激发态的抽氢反应形成羟基碳自由基的方便方法；反应式(5-5)是首先进行过氧化物的光解，然后抽氢形成其他自由基。当然这也是产生烷氧自由基的方便方法；反应式(5-6)和反应式(5-7)中 $X=N_2$ 或 CO，即利用偶氮化合物或环酮类的光解反应产生单自由基或双自由基。

5.3.1 自由基的荧光光谱

由于在溶液中各种失活过程的增加，自由基激发态的研究是比较困难的。但到目前为止已有不少研究结果发表。例如，激发态二苯甲基自由基，$Ph_2CH\cdot$ 可作为一个典型的例子。最大荧光发射波长为 577nm，荧光量子产率为 0.3，荧光寿命为 255ns。

下面给出三个自由基的荧光光谱图例[4]结果如图 5.2 所示。

下面将分别讨论自由基的分子结构对发射波长，荧光寿命和衰减动力学的影响[2]。

1) 苄基自由基的取代基效应

表 5.1 给出 4-取代苄基自由基在正己烷中室温下的荧光发射波长(λ_{max})和寿命(τ)。

由表 5.1 中的数据可见，增加自由基中孤电子的离域程度都可能增加其荧光寿命。不管取代基是给电子性的，还是拉电子性的。例如，甲氧基是最典型的给电子基团，而氟则是拉电子基团。但二者的寿命与无取代基的自由基相比都增加两个数量级以上。芳香性取代基效应主要表现为使其发射大大红移，约向长波方向移动 100nm。

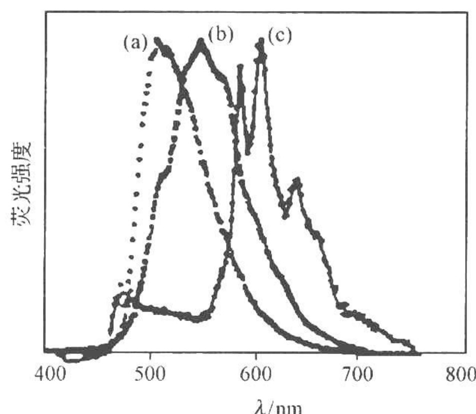


图 5.2 室温下自由基的荧光光谱图例

(a) 甲苯中杜基(duryl)自由基；

(b) 苯中$(C_6D_5)_2CH$；

(c) 环己烷中 1-萘甲基自由基

表 5.1 苄基自由基在苯中荧光发射波长(λ_{max})和寿命(τ)

4-位取代基	λ_{max}/nm	τ/ns
—H	475	<1
$—CH_3$	485	14
$—OCH_3$	490	120
—Ph	—	12
$—OCH_2Ph$	576	14
$—CH_3Ph$	582	10
—F	—	200
—Cl	470	81
—Br	—	2
—CN	—	58
$—NO_2$	—	35

2) 芳环结构对取代甲基自由基的影响

室温下不同溶剂中各种芳环和取代芳环甲基自由基的荧光发射波长和寿命如表 5.2 所示。

表 5.2 室温下芳环取代甲基自由基的荧光发射波长(λ_{max})和寿命(τ)

自由基	溶剂	λ_{max}/nm	τ/ns
苯甲基	正己烷	475	<1
1-萘甲基	正己烷	616	13
	环己烷	586	35
	甲醇	590	35
	苯	—	32
	正己烷	612	34
2-萘甲基	正己烷	610	13
	甲醇	607	27
	三乙胺	605	27
9-蒽甲基	正己烷	545	21
2-菲甲基	甲苯	593	79

由表 5.2 的数据可知，由苯基取代改为萘基、蒽基或菲基取代都可以使其最大荧光发射波长红移和荧光寿命增加；溶剂对最大发射波长和寿命的影响都不明显。自由基的稳定性是同甲基上孤电子的离域化程度有关系。芳环的共轭体系扩大，则孤电子离域化程度增加。这显然是萘环、蒽环和菲环取代的自由基的寿命都比苯环取代的自由基的寿命延长的主要原因。

3）芳环取代数目对甲基自由基的影响

不同数目和种类芳基取代甲基自由基室温下在不同溶剂中的最大发射波长(λ_{max})和寿命(τ)如表 5.3 所示。

表 5.3 不同数目和不同类型芳甲基自由基的荧光最大发射波长(λ_{max})和寿命(τ)

自由基	溶剂	λ_{max}/nm	τ/ns
苯基甲基	正己烷	475	<1
二苯甲基	乙腈	526	280
	环己烷	(528)*	255
	甲醇	—	236
	氯仿	—	223
(4-甲基苯基)苯甲基	正己烷	(535)*	218
(4-氯苯基)苯甲基	正己烷	(537)*	197
(4-溴苯基)苯甲基	正己烷	(538)*	142
(4-氰苯基)苯甲基	正己烷	(560)*	80
三苯甲基	正己烷	(520)*	—
三(对氯苯)甲基	四氯化碳	605	7
(4-苯甲酰基苯基)二苯甲基	苯	616	15

* 括号内为 0,0 跃迁波长。

由表 5.3 的数据可见：由苯甲基变为二苯甲基自由基，其稳定性或寿命增加 3 个数量

级以上，其发射波长也显著红移。当由二芳基取代变为三芳基取代甲基自由基时，其寿命又缩短约 2 个数量级。这显然是由于三个苯基之间的立体排斥作用，彼此之间不能共平面，使其共轭程度降低，也使甲基自由基的孤电子离域化程度减小，结果导致自由基稳定性下降。

4）羟碳自由基(ketyl)[2]的取代基效应

室温下，羟碳自由基的荧光最大发射波长(λ_{max})和寿命(τ)如表 5.4 所示。

表 5.4　不同溶剂中羟碳自由基的荧光波长(λ_{max})和寿命(τ)

自由基	溶　剂	λ_{max}/nm	τ/ns
$(C_6H_5)_2\dot{C}OH$	甲基四氢呋喃	577	—
	环己烷	—	2.5,2.7
	乙腈	—	5.1
	乙腈	564	2.35
	甲苯	574	3.9
$(C_6H_5)_2\dot{C}OD$	甲苯-d_8	570	8.7
$(C_6D_5)_2\dot{C}OH$	甲苯-d_8	—	4.4
$(C_6D_5)_2\dot{C}OD$	甲苯	570	10.5
$(C_6H_5)_2^{13}\dot{C}OH$	甲苯	—	3.9
$(C_6H_5)_2\dot{C}OCH_3$	甲苯	587	3.5
$(4\text{-}CH_3C_6H_4)C_6H_5\dot{C}OH$	甲苯	585	3.5
$(4\text{-}CH_3C_6H_4)_2\dot{C}OH$	甲苯	588	3.1
$(4\text{-}CH_3OCH_3C_6H_4)C_6H_5\dot{C}OH$	甲苯	610	<1
$(4\text{-}CH_3OCH_3C_6H_4)_2\dot{C}OH$	甲苯	623	<1
$(4\text{-}BrCH_3C_6H_4)_2\dot{C}OH$	甲苯	596	5.9
$(4\text{-}ClCH_3C_6H_4)_2\dot{C}OH$	甲苯	605	<1
$(4\text{-}CNCH_3C_6H_4)C_6H_5\dot{C}OH$	甲苯	613	7.8
$(4\text{-}CF_3CH_3C_6H_4)C_6H_5\dot{C}OH$	甲苯	590	6.0

从表 5.4 的数据可以看出，这一类二苯基和取代二苯基羟碳游离基的寿命都比较短(≤10ns)。在苯基 4-位引入取代基之后，无论是给电子基团还是拉电子基团，都可使其最大发射波长红移。例如，氰基和甲氧基取代的结果，三氟甲基和甲基取代的结果几乎一样。

同位素效应对自由基的影响到目前为止研究还不够多。从表 5.4 中的数据可以看出，氘代替氢其自由基的寿命有所增加。羟基的氘代比苯基的氘代影响明显，氘代羟基碳自由基的寿命比羟基碳自由基的寿命增加一倍以上；而氘代苯基羟基碳自由基的寿命与其母体相比只增加大约 20%，或者说影响很小。当该自由基中的氢被全部氘代后的寿命比部分氘代又有所延长。在该自由基中的游离基碳原子(^{12}C)被重碳(^{13}C)取代后，对自由基的寿命几乎没有影响。

5）分子结构对自由基荧光衰减动力学的影响

一些自由基荧光过程的活化能和指前因子如表 5.5 所示。

表 5.5 激发态自由基荧光衰减过程的活化能(E_a)和指前因子(A)

自由基	溶剂	活化能(E_a)/($kcal \cdot mol^{-1}$)	lg$A$
苄基	2-甲基四氢呋喃	3.83	11.94
苄基	3-甲基四氢呋喃	4.0	—
苄基-d_7	2-甲基四氢呋喃	4.26	12.20
1-萘甲基	甲醇	0.3	7.7
2-菲甲基	甲苯	0.6	7.56
二苯甲基	2-甲基四氢呋喃	0.83	7.30
三苯甲基	2-甲基四氢呋喃	4.6	11.43

由表 5.5 的数据可见,苄基和三苯甲烷自由基的衰减过程的活化能和指前因子几乎是一样的,其活化能与其他相比大一个数量级,指前因子大 4 个数量级。这一则说明其衰减过程与温度有关,二则说明这类激发态自由基的衰减过程与化学衰减途径有非常密切的关系。

5.3.2 双自由基的荧光光谱[2,3]

有关这方面的研究与单自由基相比则更少。现以 1,1,5,5-四苯基戊烷双自由基-1,5 为例。室温下,在苯溶液中其荧光最大发射波长为 $\lambda_{max}=520nm$,荧光寿命为 $\tau=2.54ns$。它与二苯甲基自由基相比,就 λ_{max} 而言,二者非常接近,但荧光寿命则小 2 个数量级。究其原因,则是快速的化学反应与荧光发射过程相竞争的结果。

一些激发态双自由基的发射光谱性质,包括发射态性质、荧光寿命和最大波长等如表 5.6所示。

表 5.6 双自由基的发射光谱性质

编号	双自由基	激发态类型	τ/ns	T/K	溶剂	λ_{max}/nm
1	Ph Ph Ph Ph	三重态	2.5	298	苯	520
2		三重态	190	77	EPA(玻璃态)	512
3		三重态	560	77	EPA(玻璃态)	498
4		单重态	0.28	298	正己烷	430

续表

编号	双自由基	激发态类型	τ/ns	T/K	溶剂	λ_{max}/nm
5	$\dot{C}H_2$ $\dot{C}H_2$	三重态		77	乙醇	438
6	$\dot{C}H_2$ Me $\dot{C}H_2$	三重态		77	3-甲基戊烷	452
7	$\dot{C}H_2$ $\dot{C}H_2$	三重态		77	2-甲基四氢呋喃	525
8	$\dot{C}H_2$ $\dot{C}H_2$	三重态		77	乙醇	545
9	$\dot{C}H_2$ $\dot{C}H_2$	三重态		77	2-甲基四氢呋喃	562

由表 5.6 可知，三重态双自由基的寿命比单重态双自由基寿命大 1～4 个数量级。这是显而易见的，单重态可以直接偶联形成产物，而三重态则不能。室温下，双自由基的寿命都较短。双自由基 5～9 与相应的苄基和萘甲基自由基相比，其荧光发射波长都相应地有所红移，这是由于双自由基电子离域化的结果。

5.3.3 卡宾的发射光谱[3]

关于激发态卡宾(carbene)的发射光谱研究得很少，现以二苯基卡宾为例予以说明。以 308nm 的激光光解二苯基重氮甲烷，则可以合成二苯基卡宾，然后以 337nm 的激光激发二苯基卡宾，得到激发三重态的卡宾，其最大荧光发射波长为 505～507nm，其寿命约为 1.8ns。激发态二苯基卡宾除了辐射衰减之外，尚包括非辐射衰减及化学反应等过程。如图 5.3 所示。

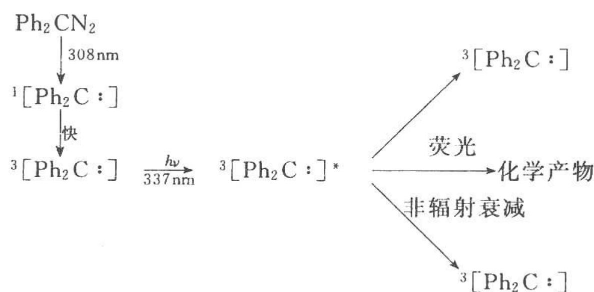


图 5.3 二苯基卡宾的合成及其激发态的形成和反应

激发态二苯基卡宾的反应可由其时间分辨荧光光谱得到证明，结果如图 5.4 所示[4]。

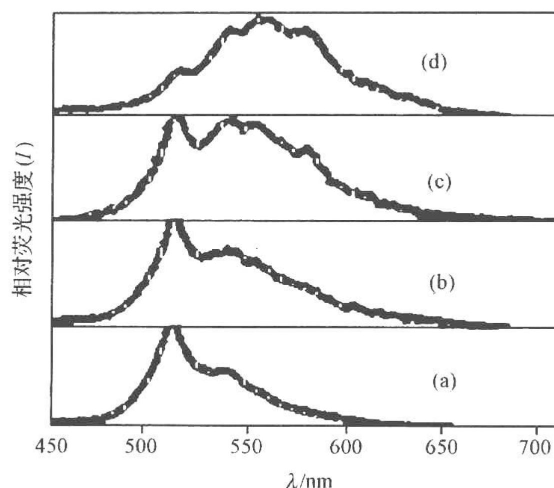


图 5.4　环己烷溶液中，二苯基重氮甲烷(6×10^{-5} mol/L)由 308nm 合成激光照射后 20ns，再以 337nm 激光激发卡宾。I 为最大发射波长处的荧光强度；t_d 为延迟时间

(a) $I=100, t_d=0$；(b) $I=9.3, t_d=1\mu s$；

(c) $I=6.1, t_d=2\mu s$；(d) $I=8.0, t_d=5\mu s$

由图 5.4 可见，随着延迟时间的增加，卡宾的最大荧光发射峰 507nm 逐渐降低，而 550nm 左右的峰逐渐升高，而该峰实为二苯甲基自由基的发射峰。这说明在该体系中存在着由卡宾逐步向二苯甲基自由基转变的化学反应，其反应产物为二苯甲基自由基的双线态，随着它的荧光发射而回到基态产物。

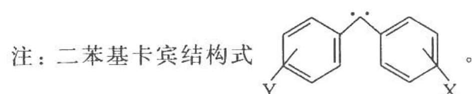
取代的二苯基卡宾的光谱参数和荧光寿命如表 5.7 所示。由表 5.7 数据可知，低温下(77K)的结果，最大荧光发射峰较在室温下蓝移 20～30nm，这说明低温下的发射来自非弛豫的激发态，可能保留了一定程度的基态几何构型。

表 5.7　激发态二苯基卡宾的光谱参数和荧光寿命[3]

卡宾		溶剂	室温		77K
X=	Y=		λ_{max}/nm	τ/ns	$\lambda_{0,0}$/nm
H	H	乙腈	510	9.0	483
		环己烷	510	4.0	—
H	4-Cl	苯	516	—	492
H	4-Br	苯	517	—	491
H	4-Me	苯	511	—	486
H	4-CN	苯	536	—	510
H	4-CO_2Me	环己烷	527	—	—
D	D	苯	504	—	—
4-Me	4-Me	甲苯	515	8.0	492
			517	5.6	—
4-F	4-F	苯	504	—	—
4-Cl	4-Cl	环己烷	543	—	500

续表

卡宾		溶剂	室温		77K
X=	Y=		λ_{max}/nm	τ/ns	$\lambda_{0,0}$/nm
4-Me	4-Me	环己烷	543	—	516
2-Me	2,4,6-Me_3	苯	516	11.6	482
2,4,6-Me_3	2,4,6-Me_3	苯	501	60	486
其他卡宾					
苯基-3-吡啶基		苯	511		
苯基-2-萘基		苯	588		
二苯并环庚烷基		环己烷	505		

注：二苯基卡宾结构式 。

5.4 激发态中间体的瞬态吸收

测定激发态中间体的瞬态吸收远比测定荧光光谱困难，但是就研究反应机制而言，瞬态吸收所得的信息则要比发射光谱更多。

1984 年 Bromberg 等[10]第一次测得了激发态二苯甲基自由基在溶液中的瞬态吸收光谱。图 5.5 给出了三个吸收光谱的例子[4]。由于测定的是差谱(ΔOD)，在图中出现负吸收部分是因为基态的中间体比在该区域具有更强吸收所引起的。在分步双激光实验中，受激发的不是稳态的起始反应物，而是最低激发态或反应中间体。因此通过瞬态吸收光谱可以帮助鉴定这些瞬态产物的结构。

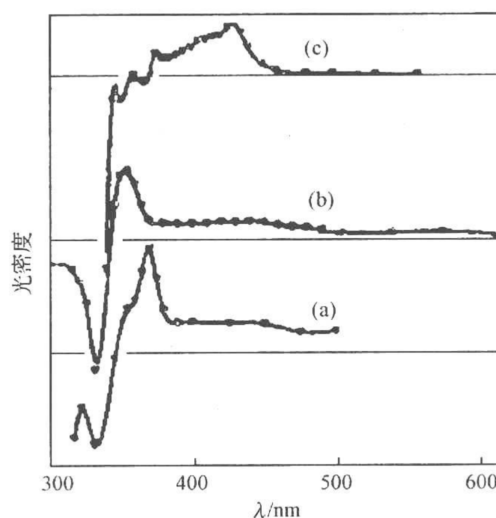


图 5.5 激发态反应中间体的瞬态吸收光谱

(a) 乙腈中二(对甲苯基)卡宾；(b) 环己烷中二苯甲基自由基；(c) 甲醇中 1-萘甲基自由基

一些激发态自由基的瞬态吸收光谱和寿命见表 5.8。

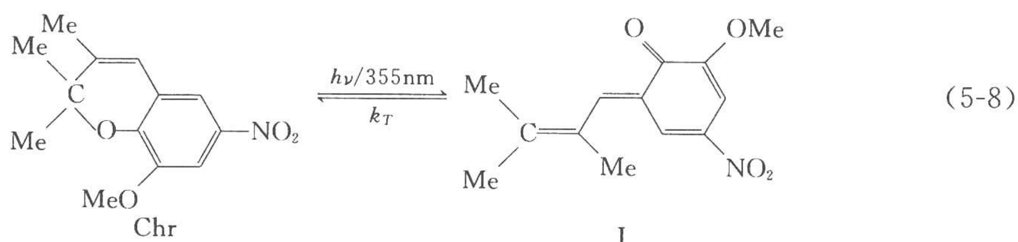
表 5.8 激发态自由基在溶液中室温下的吸收光谱数据和寿命(τ)

自由基	溶剂	λ_{max}/nm	τ/ns
二苯甲基	乙腈	355	280±30
	环己烷	355	260±10
1-萘甲基	环己烷	430	35.3
4-苯基苄基	苯	385	14
2-菲甲基	甲苯	400	75
	环己烷	360	260±30

续表

自由基	溶　剂	λ_{max}/nm	τ/ns
	乙腈	360	265±30
三苯甲基	环己烷	440	—
过氯三苯甲基	四氯化碳	440	—
二苯甲酮基	环己烷	350	—
二(氯苯基)羟碳基	环己烷	370	—

1988 年 Kellmann 等[5]用分步双激光方法研究了哌啶螺吡喃和苯并吡喃光异构化过程中的反应中间体的瞬态吸收光谱，以苯并吡喃为例，其异构化反应如反应方程式(5-8)所示。



(5-8)

当只用单激光 355nm 激发 Chr，则形成开环体 I，此开环体在甲苯中放置暗处则逐步回到起始物。Kellmann 等[5]进一步用双激光技术研究该反应，首先以 355nm 的激光合成 I，然后用 530nm 的激光激发 I，结果中间体 I 并不直接回到 Chr，而是经过了一个新的中间体 I′，其瞬态吸收光谱如图 5.6 所示：

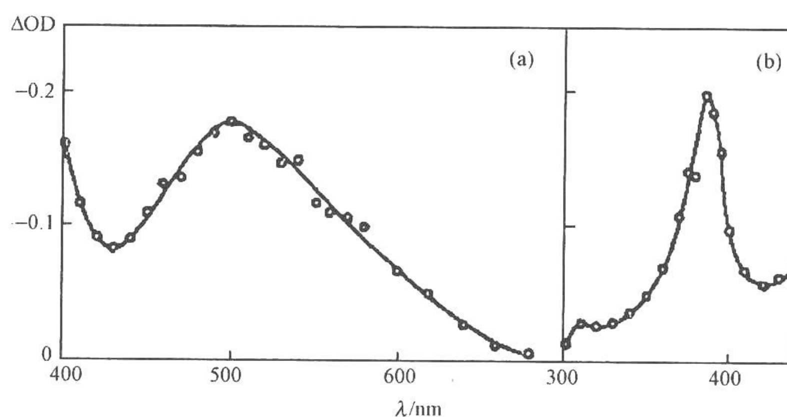


图 5.6　298K，甲苯溶液中，530nm 激光激发 I，5μs 后测得的瞬态吸收光谱

(a) 可见区；(b) 紫外区

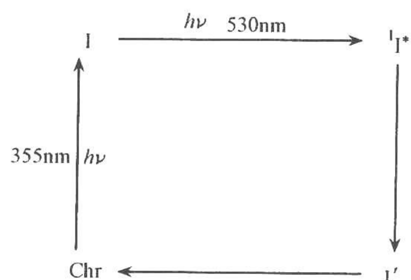


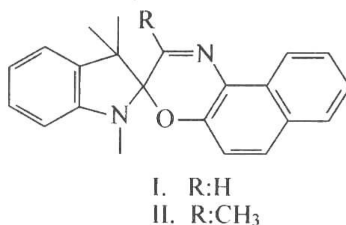
图 5.7　Chr 的分步双激光反应过程

光异构化过程可用图 5.7 说明。

通过分步双激光技术对苯并吡喃研究结果证明，由 Chr 至 I 和由 I 至 Chr 的反应中间体是不一样的。由 Chr 至 I 不经过基态中间体；而由 Chr 的激发单重态直接转变为 I，从 I 至 Chr 的光反应过程则经过一个基态中间体 I′，然后由 I′变为 Chr。由此可见，测定瞬态吸收光谱对研究光化学反应机制是非常有用的。

樊美公和 Scaiano 的研究组合作以分步双激光技

术研究螺噁嗪类化合物的瞬态吸收光谱[11~13]获得了较好的结果。所研究的两个典型化合物如下：



有关这类化合物的光致变色将在第11章中详细讨论。此处只讨论它们的光致变色机制。首先考察化合物I的瞬态吸收光谱。用紫外激光(308nm)光解，光解产物的吸收光谱在环己烷和乙腈中最大吸收分别为560nm和600nm。两种溶剂中光解产物的最大吸收波长相差大约40nm，说明该产物有很强的溶剂依赖性。该产物在正庚烷中用532nm的激光激发后，瞬态吸收光谱中在300nm处出现最大吸收峰。然而化合物I的乙腈溶液在308nm激光作用后，再用590nm的染料激光照射，结果只能使308nm激光光解产物部分褪色，在540nm处吸收减少，褪色的多少是激光功率的函数。结果见图5.8(a)。没有发现在300nm左右的新的瞬态吸收产物。化合物I的环己烷溶液当用308nm的激光光解后，检测波长设在540nm，再用590nm的激光光解时，该吸收几乎全部消失，然后再很快恢复，结果如图5.8(b)所示。当把检测波长定在300nm时，用308nm的激光光解时没有检测到明显的吸收变化，然后再用590nm激光光解，结果吸收骤增，然后很快衰减，结果如图5.8(c)所示。这说明590nm激光光解结果生成了一个新的在300nm处有吸收的瞬态产物。图5.8(b)中的上升速度和图5.8(c)中的衰减速度几乎相同，这说明二者具有一定的内在联系。化合物I在非极性溶剂中，第一激光(308nm)光解产物用第二激光(590nm)激发，所得激发态衰减过程并不形成化合物I，而是先回到第一激光光解形成的瞬态产物。这与在极性溶剂中的结果是完全不同的。这说明溶剂的极性对反应中间体的衰减过程和反应机制有明显的影响。

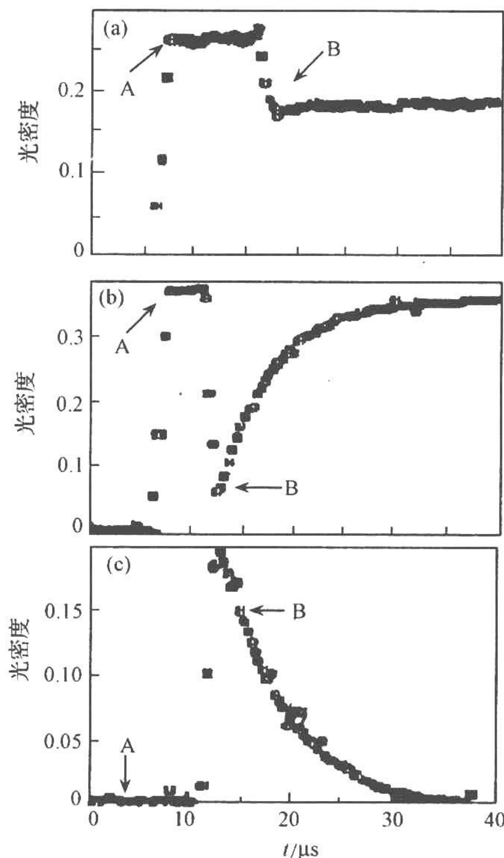


图5.8 化合物I的分步双激光实验结果

A和B分别为第一激光(308nm)和第二激光(590nm)激发后的光密度。(a)乙腈中检测波长为540nm；(b)环己烷中，检测波长为540nm；(c)环己烷中，检测波长为300nm

由图5.8可见，在非极性溶剂中化合物I的光解产物激发态的最大吸收波长在300nm左右，其衰变过程有较强温度依赖关系，活化能为(6.5±0.2)kcal·mol^{-1}。与此相反，在极性溶剂乙腈中，化合物I的紫外激光光

解产物，再以可见激光激发后，在纳秒时间刻度范围内，除了紫外激光光解产物的减少之外，没有发现新的瞬态吸收。

在研究化合物 II 的分步双激光光解时，发现了更有趣的现象。首先观察一下化合物 II 用 308nm 激光光解之后的时间分辨瞬态吸收光谱结果如图 5.9 所示。

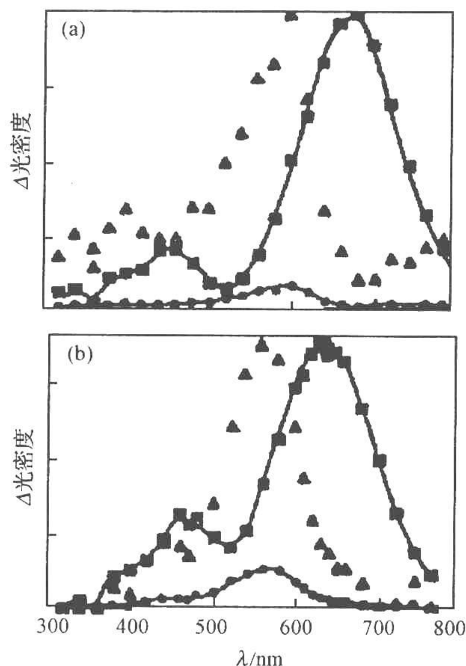


图 5.9 化合物 II 的瞬态时间分辨吸收光谱，激光波长 308nm

(a) 乙腈中延迟时间为 800ns(■)，12μs(●)；

(b) 环己烷中，延迟时间为 200ns(■)，5.5μs(●)；(▲)是将(●)与(■)归一化后的结果

由图 5.9 可见，无论在极性溶剂还是非极性溶剂中都存在两个组分：一为短命组分，为电荷分离扭曲态，以 CT 代表；一为长命组分，为典型的光致变色产物，以 PMC 代表，具体数据如表 5.9 所示。

表 5.9 化合物 II 以 308nm 激光光解后，瞬态组分的光谱特征和寿命

溶 剂	CT 开环体		PMC
	最大吸收/nm	寿命/ns	最大吸收
环己烷	470,640	0.85	560
乙腈	470,680	1.70	600

从表 5.9 可以看出：短寿命组分在乙腈中的寿命是在环己烷中的两倍，这强烈地支持该瞬态组分为电荷分离态(CT)。CT 衰减之后，则 PMC 的吸收显示出来，而 PMC 的寿命则较长，比 CT 大两个数量级以上。有趣的是 CT 型的两个吸收带只有长波吸收有溶剂依赖关系，但两个吸收态具有相同的寿命，其衰减过程有明显的温度依赖关系，其活化能为(9.0±0.2)kcal・mol^{-1}。

1991 年，Tokumaru 等[14]系统研究了一系列苄基自由基的瞬态吸收光谱，如由4-苯基苄基氯光解生成 4-苯基苄基自由基的吸收光谱如图 5.10 所示。

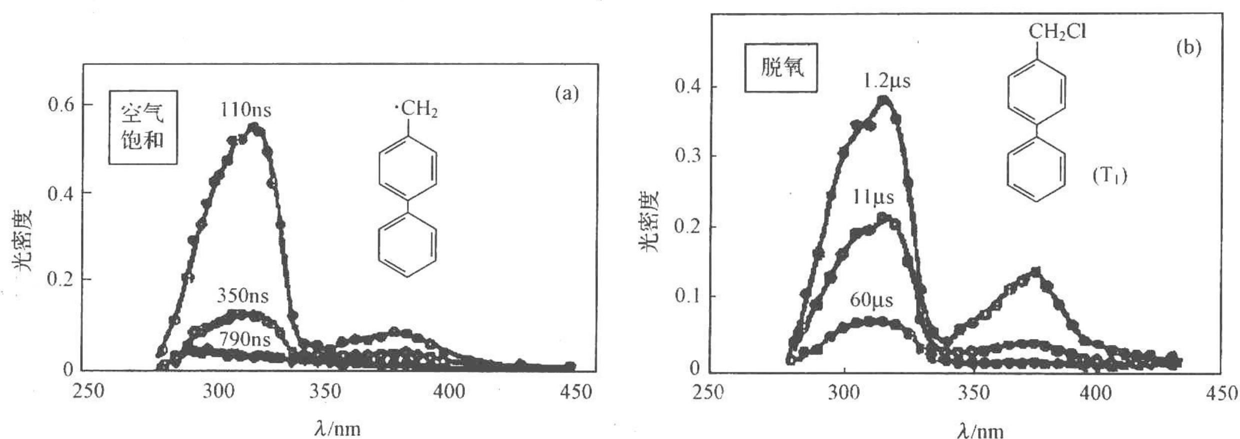


图 5.10　4-氯甲基联苯在环己烷中，室温下，248nm 激光光解后的时间分辨吸收光谱

(a) 空气饱和的溶液；(b) 脱气的溶液

图 7.10(a)是空气饱和溶液中的测定结果。当延迟时间为 790ns 时，$\lambda_{max}=375nm$ 的峰几乎衰减到零。由图 5.10(b)可知，在脱氧的溶液中，当延迟时间为 1.2μs 时，$\lambda_{max}=375nm$ 的吸收峰仍然很强，该峰可归结为 4-氯甲基联苯的三重态(T_1)→三重态(T_n)吸收，而 $\lambda_{max}=315nm$ 的峰则可指认为 4-苯基苄基自由基的吸收。

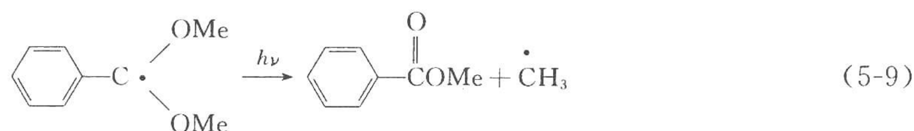
从对位取代苄基自由基在空气饱和的环己烷溶液中室温下的瞬态吸收光谱数据可知，多数的自由基的 0,0 带为 $2A_2 \leftarrow 1B_2$ 的双重态-三重态跃迁，最大吸收波长在 317nm 左右。吸电子基团的引入与给电子取代基相比，其吸收光谱蓝移，寿命变短，如 4-氰基苄基自由基同 4-甲氧基苄基相比，其吸收光谱蓝移 45nm，这应归功于最低激发双重态性质的变化，由 $1A_2$ 变为 $2B_2$。其次，同甲基自由基相连的芳基数目增加，则使吸收光谱红移。

5.5　激发态中间体的单分子反应

瞬态中间体的激发态单分子化学反应或分子内化学反应的研究已经广泛开展。现仅就单分子光裂解反应、分子内光重排反应、光异构化反应与光致变色反应进行概括评述。

5.5.1　单分子光裂解反应

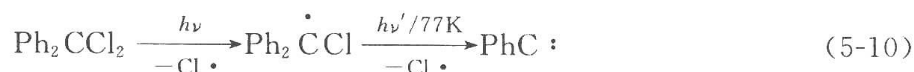
α,α-二甲氧基苄基自由基在其最低激发态可以进行裂解，生成苯甲酸甲酯和甲基自由基[15,16]，如反应式(5-9)所示。



(5-9)

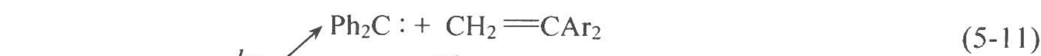
1-溴-2-萘甲基自由基在苯溶液中光解[17]，已被检测到溴原子和苯形成的复合物的吸收，$\lambda_{max}=540nm$。

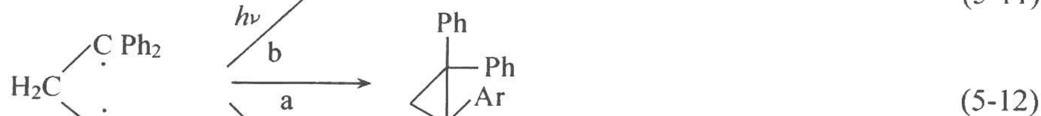
二苯基氯甲烷自由基在 77K 光解可以生成二苯基卡宾[18]如方程式(5-10)所示。

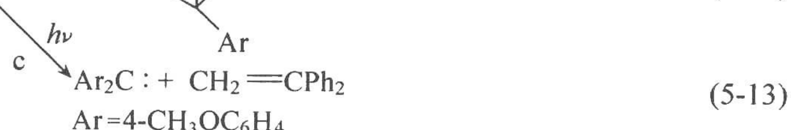


$$Ph_2CCl_2 \xrightarrow[-Cl\cdot]{h\nu} Ph_2\dot{C}Cl \xrightarrow[-Cl\cdot]{h\nu'/77K} PhC: \qquad (5\text{-}10)$$

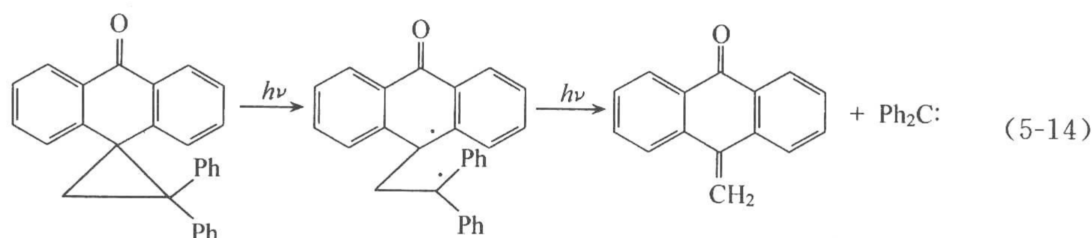
1,1,3,3-四芳基丙烷双自由基-1,3,在光的作用下发生裂解生成卡宾和乙烯衍生物,该双基在基态将发生分子内交联,生成环丙烷衍生物[19]。如反应式(5-11)～反应式(5-13)所示。





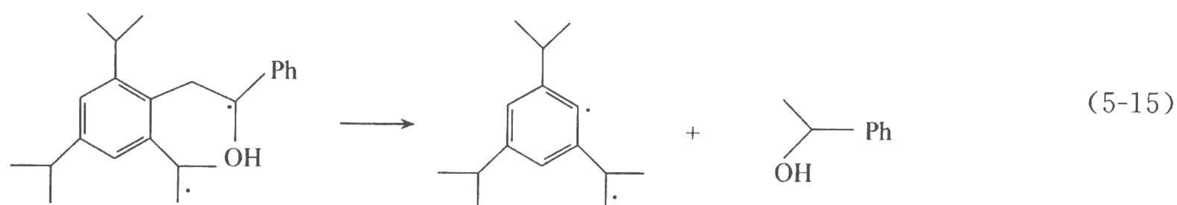


另一个1,3-丙烷双自由基裂解反应的例子是1-(10-蒽酮)-3,3-二苯基-1,3-丙烷双自由基在光作用下可以进行β裂解,生成10-甲叉蒽酮-9和二苯基卡宾[20]。

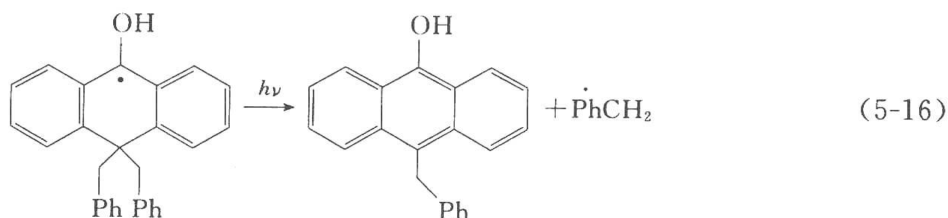


由以上的三个自由基的裂解可见,自由基的光激发裂解是形成卡宾的有效途径之一。

β裂解可能是双自由基光化学的一个普遍性质,由2,4,6-三异丙基苄基苯基甲酮形成的1,5-双自由基,在光作用下也发生β裂解,形成1,3-双自由基和α-苯乙醇[21]。如反应式(5-15)所示。

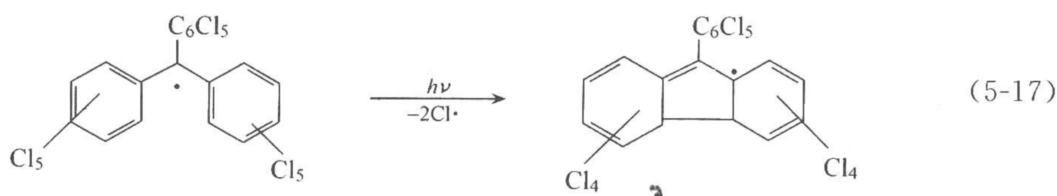


10,10-二苄基蒽酮烯醇自由基光解脱去苄基自由基得到稳定的10-苄基-9-蒽醇[22],其量子产率高达0.75。



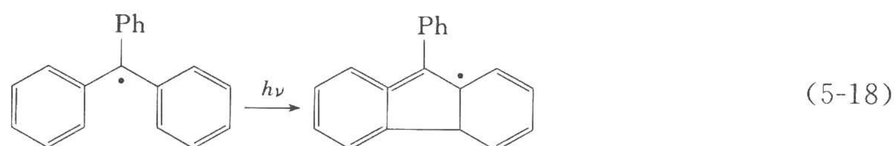
5.5.2 分子内光裂解重排反应

全氯代三苯基自由基在光作用下,首先脱去两个氯原子,然后再进行分子内交换形成9-五氯苯基芴自由基[23]。



(5-17)

三苯基自由基除了进行光电离之外，还可进行光重排反应得到 9-苯二氢基芴自由基[24]。



(5-18)

该重排产物的最大吸收为 490nm，寿命为 100μs。

1,1,5,5-四苯基-1,5-戊烷双自由基的重排是一个更好的例子。

2,2,6,6-四苯基环己酮，在第一激光作用下合成 1,5-双自由基，该双自由基的寿命大约为 1μs。在第二激光作用下光解重排，首先形成 1,5-双自由基的激发态，其寿命为 2.5μs，其后进行一系列重排反应得到稳态产物 3[25]，如图 5.11 所示。

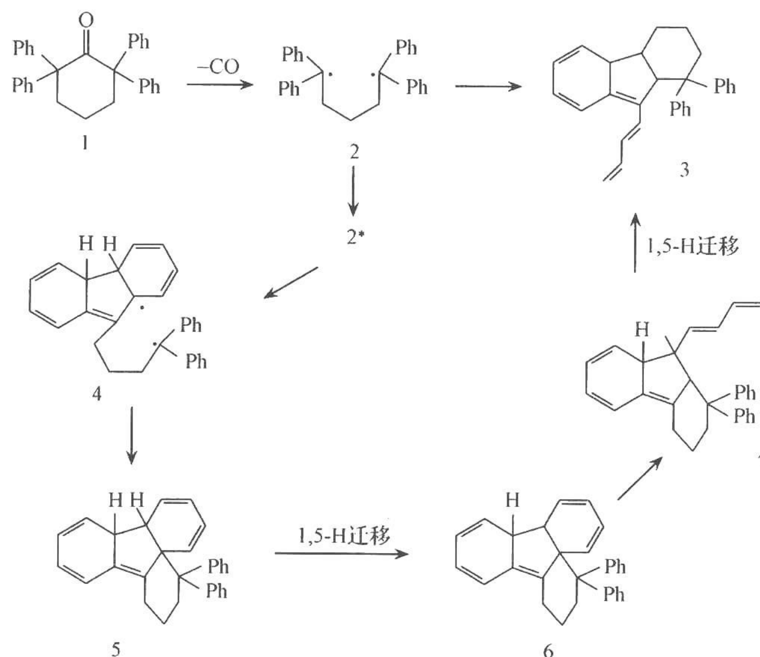
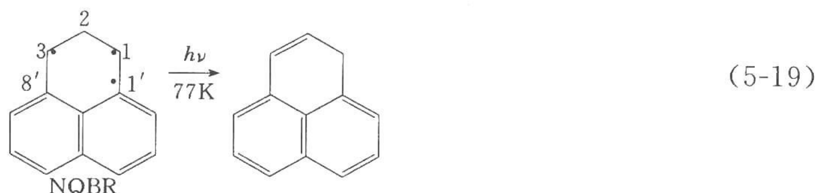


图 5.11　2,2,6,6-四苯基环己酮分步激光光解反应

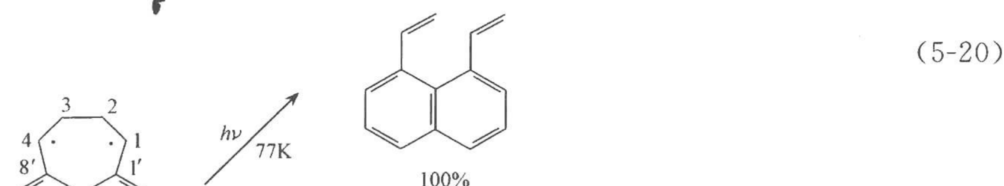
合成激光所得到的 1,5-双自由基，如果没有第二激光光解，其基态反应的主要产物是 1,1,5,5-四苯基-1,5-环戊烷和 1,1,5,5-四苯基-1-戊烯。

环内双自由基的分子内重排反应已有所报道。例如，低温下，1′,8′-萘-1,3-丙烷双自由基(NQBR)[26]。在 77K 玻璃态光解，导致分子内 1,3-氢迁移反应。实际上也是歧化反应，生成 1,3-丙烯基与 1,8-萘基相联结产物，如反应式(5-19)所示。

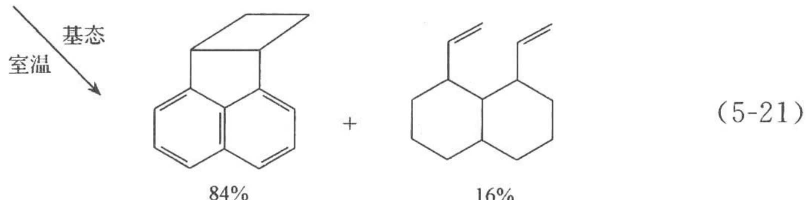


(5-19)

1′,8′-萘-1,4-丁烷双自由基在77K玻璃态光解,其主要反应为开环重排[27],生成1,8-二乙烯基萘。在室温下,该双自由基的基态产物主要是萘基环丁烷,也混有少量的开环产物,如反应式(5-20)和反应式(5-21)所示。



(5-20)



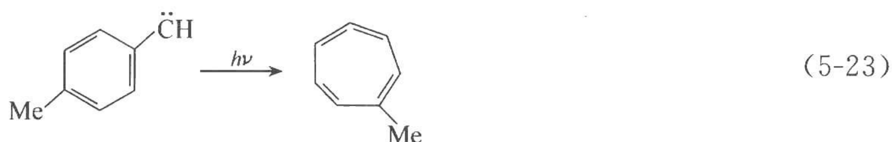
(5-21)

异丙叉环戊烷2,5-双自由基的光重排产物为2-甲基-5-乙炔基戊烯-2[28],如反应式(5-22)所示。

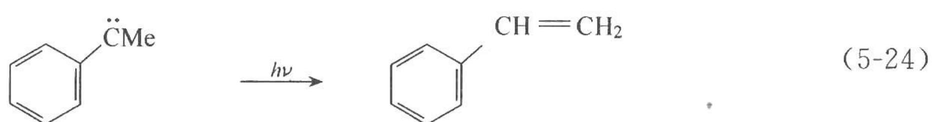


(5-22)

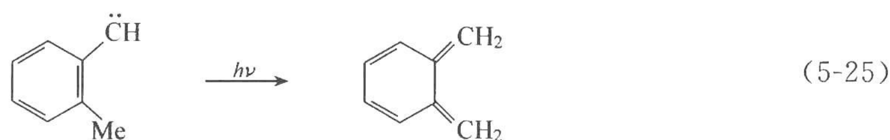
激发态卡宾的分子内光重排反应已为Chapman等[29]报道,在10～20K,三重态的苯次甲基衍生物在光作用下,可以发生碳重排(扩环)和氢重排两种类型的反应。如反应式(5-23)～反应式(5-25)所示。



(5-23)



(5-24)

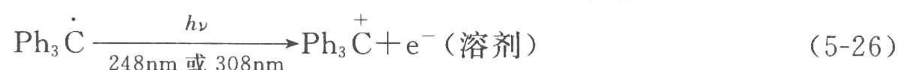


(5-25)

对反应式(5-24)和反应式(5-25)而言,其机制显然是通过分子内氢迁移歧化反应机制,而对甲基苯次甲基而言,其结构不具备形成分子内氢迁移的过渡态结构,因此不会有分子内氢迁移发生。由于激发态卡宾的活性很高,结果导致扩环重排反应发生。

5.5.3 单光子光电离

三苯甲基自由基在248nm和308nm激光作用下,则发生光电离反应,分别检测到三苯基正碳离子(λ_{max}=420nm)和溶剂化电子(λ_{max}=650～700nm)的吸收[30]。



$$Ph_3\dot{C} \xrightarrow[248nm\ 或\ 308nm]{h\nu} Ph_3\overset{+}{C} + e^-(溶剂) \qquad (5-26)$$

激发态二苯羟甲基自由基的单分子反应几乎包括了所有单分子反应的类型。即辐射跃迁发出荧光，非辐射衰变放出热量回到基态和单分子裂解反应。在不同的溶剂中裂解机制是不同的。在非极性溶剂环己烷中，裂解生成二苯酮和氢自由基[31]，而在极性溶剂乙腈中裂解生成二苯酮、氢质子和一个溶剂化电子[32]，如图 5.12 所示。

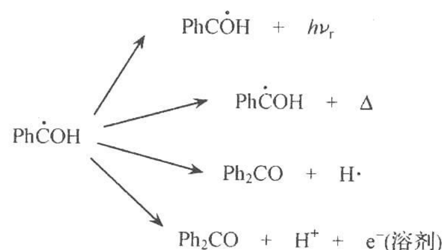


图 5.12　激发态二苯羟甲基自由基的单分子反应

5.6　激发态反应中间体的分子间反应

激发态自由基同其他物质的激发态一样，与其基态相比会大大增强反应能力。由于二苯甲基自由基的寿命较长(250ns)，是一个很好的研究对象，其反应大致可概括如图 5.13所示。

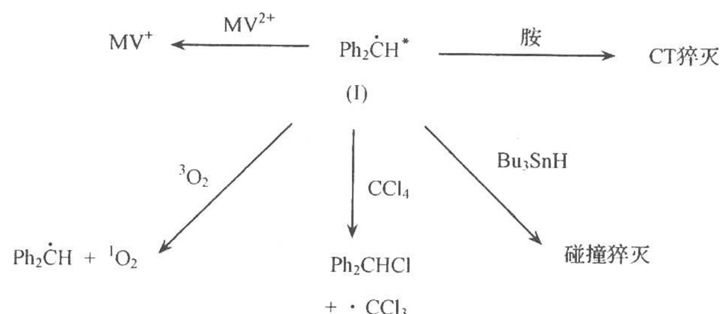


图 5.13　激发态二苯甲基自由基的分子间反应

甲基紫晶 MV^{2+} 是电荷转移反应中常用的氧化剂，它可被激发态二苯甲基自由基(I)还原为 MV^+。(I)与四氯化碳的反应，其中间步骤可能是经过电子转移离子自由基对[$Ph_2CH^{+\cdot}$ $CCl_4^{-\cdot}$]，然后形成二苯基氯甲烷和三氯甲基自由基。芳胺是最好的猝灭剂，但对激发态二苯甲基自由基而言，其猝灭效率只能适中，而且在反应中没有发现离子自由基对存在。氧对激发态自由基的猝灭效率很高，大约是基态自由基的 14 倍。有趣的是不像基态自由基那样形成过氧化物 $Ph_2CHOO\cdot$，激发态自由基与氧相互作用，反应产物为基态自由基，另外单重态氧或许应包含在产物中。二苯甲基自由基激发态与三丁锡烷之间基本上不发生抽氢反应，其原因尚有待进一步研究。

对于卡宾的分子间反应研究则较少，对二苯基卡宾，其最低激发三重态同醇类的反应速度大约是它的基态反应的 100 倍。对最低激发三重态的二苯基卡宾同四氯化碳之间的反应是基态的 1000 倍以上。

下面将分别介绍一些典型的猝灭剂与激发态反应中间体的相互作用。

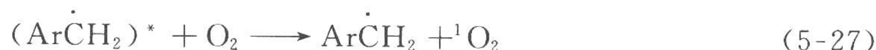
5.6.1 氧与激发态自由基之间的反应

Tokumaru 等[14]系统地研究了一系列苄基自由基的激发态同氧之间的反应，其氧化和猝灭速度常数如表 5.10 所示。

表 5.10 室温下溶液中自由基的荧光猝灭(k_{ox^*})和基态氧化反应(k_{ox})速率常数

自由基	溶　剂	$k_{ox^*}/(m^{-1}\cdot s^{-1})$	$k_{ox}/(m^{-1}\cdot s^{-1})$
对-氟苄基	正己烷	1.9×10^{10}	2.9×10^{9}
对-氯苄基	正己烷	1.8×10^{10}	2.0×10^{9}
对-苄氧基苄基	正己烷	2.3×10^{10}	3.1×10^{9}
对-甲氧基苄基	正己烷	2.2×10^{10}	3.1×10^{9}
对-氰基苄基	正己烷	6.7×10^{9}	5.8×10^{8}
1-萘甲基	正己烷	1.4×10^{10}	—
1-萘甲基	环己烷	4.7×10^{9}	9.8×10^{8}
2-二苯甲基	环己烷	8.7×10^{9}	6.3×10^{8}

氧对激发态自由基的猝灭作用可能存在两种机制：一是放热，二是能量转移产生单重态氧，如反应式(5-27)所示。氧对激发态自由基的双分子反应机制，属动态猝灭，符合 Stern-Volmer 关系式。



$$(Ar\dot{C}H_2)^* + O_2 \longrightarrow Ar\dot{C}H_2 + {}^1O_2 \qquad (5\text{-}27)$$

除了单重态氧生成外，也包括氧与激发态自由基之间的单纯碰撞猝灭，生成基态自由基和基态氧。

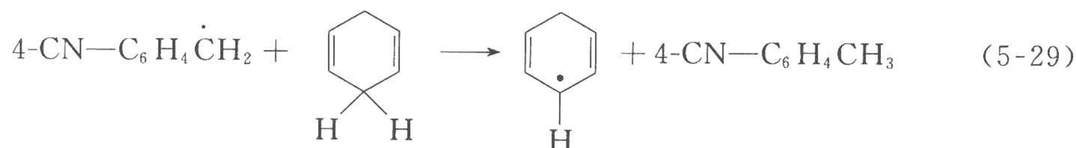
与激发态的反应不同，基态自由基同氧之间的反应则往往形成过氧化自由基中间体，如反应式(5-28)所示。



$$(Ar\dot{C}H_2)^* + O_2 \longrightarrow ArCH_2OO\cdot \qquad (5\text{-}28)$$

5.6.2 激发态自由基同烯烃的反应

激发态自由基同烯烃的反应与基态相比最大的不同在于，基态自由基常常进行加成反应，而激发态则以抽氧反应为主[33]。如反应式(5-29)所示。



激发态自由基同烯烃和双烯类烯烃室温下抽氢反应的速度常数如表 5.11 所示。

由表 5.11 的数据可见，对苄基自由基而言，取代基效应具有非常显著的影响。激发态 4-氰基苄基自由基的反应速度常数为 $3.2\times10^9 m^{-1}\cdot s^{-1}$。按 Tokumaru[34]等的说法，因为氰基是很强的拉电子基团，导致其自由基的激发态由 $1A_2$ 转变 $2B_2$ 激发态，而 $2B_2$ 态有利于抽氢反应的进行。当氰基改为甲氧基后，则速度常数减小四个数量级。而当取代基是氯或氟时，速度常数介于二者之间，作者解释为两种激发态能量接近，结果是两种激发态的混合，因而速度常数也就适中。这种情况在其他氰基取代的自由基的激发态反应中也可清楚看到，其反应速度常数都是很大的。

表 5.11 室温下激发态自由基同烯烃和双烯类抽氢反应的速率常数

猝灭剂	自由基	溶剂	速率常数/($m^{-1}\cdot s^{-1}$)
1,4-环己二烯	4-氰基苄基	正己烷	3.2×10^{9}
	4-氯苄基	正己烷	2.0×10^{8}
	4-氟苄基	正己烷	6.3×10^{6}
	4-甲氧基苄基	正己烷	9.4×10^{5}
	二苯甲基	正己烷	1.1×10^{6}
	10,10-二甲基蒽酮羰游基	甲苯	8.4×10^{5}
1,3-环辛二烯	1-萘甲基	正己烷	5.0×10^{4}
	氰基-1-萘甲基	正己烷	3.8×10^{8}
	二苯甲基	正己烷	3.4×10^{8}
	(4-氰苯基)-苯-甲基	正己烷	2.9×10^{8}
	氰基-二苯甲基	正己烷	1.2×10^{9}
2,5-二甲基-2,4-己二烯	氰基-1-萘甲基	正己烷	1.6×10^{10}
	二苯甲基	正己烷	3.2×10^{8}
	(4-氰苯基)-苯-甲基	正己烷	1.4×10^{10}
	氰基-二苯甲基	正己烷	1.6×10^{10}
甲基丙烯酸甲酯	二苯甲基	环己烷	4.0×10^{6}
	二苯羰游基	氘代甲苯	3.9×10^{9}
	10,10-二甲基蒽酮羰游基	甲苯	3.9×10^{8}

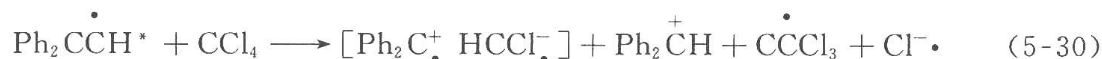
5.6.3 激发态自由基同电子受体之间的反应

典型的电子受体四氯化碳、四溴化碳、二氰基苯和甲基紫晶与激发态自由基的反应速度常数如表 5.12 所示。

表 5.12 激发态自由基同电子受体之间的反应速率常数

猝灭剂	自由基	溶剂	k/($m^{-1}\cdot s^{-1}$)
四氯化碳	二苯甲基	甲醇	1.6×10^{8}
	二苯甲基	正己烷	7×10^{6}
	二苯甲基	乙腈	3.3×10^{8}
	1-萘甲基	正己烷	4×10^{6}
	2-菲甲基	苯	1×10^{6}
四溴化碳	二苯甲基	正己烷	2.8×10^{10}
	(4-氰苯基)苯甲基	正己烷	4.3×10^{9}
	双(氰基苯)甲基	正己烷	$<1\times10^{6}$
	二苯羰游基	乙腈	3.8×10^{10}
间二氰苯	二苯甲基	乙腈	4.3×10^{9}
对二氰苯	二苯甲基	乙腈	1.6×10^{10}
甲基紫晶	二苯甲基	乙腈/水(4/1)	1.3×10^{10}
	1-萘甲基	甲醇	3.8×10^{10}
	1-萘甲基	环己烷	2.6×10^{9}

激发态自由基同电子受体之间的反应是通过单电子转移历程进行的。如以二苯甲基和四氯化碳之间的反应为例，可描述如下[反应式(5-30)]：



$$Ph_2\dot{C}CH^* + CCl_4 \longrightarrow [Ph_2C^{+\bullet}\ HCCl_4^{-\bullet}] + Ph_2\overset{+}{C}H + \dot{C}CCl_3 + Cl^{-\bullet} \quad (5\text{-}30)$$

由于反应的中间体是离子自由基对，该化学物物种的极性与其前体相比大大增加，因此在极性溶剂中对反应是有利的。如激发态二苯甲基自由基同四氯化碳之间反应的速度常数在正己烷中与在乙腈或甲醇中相比都小两个数量级。

在该反应中激发态自由基是作为电子给体，显而易见，当在自由基中引入拉电子基团，势必将降低反应速度。如在正己烷中二苯甲基自由基的一个苯环引入氰基，则速度降低一个数量级。当在两个苯环上都引入氰基时速度常数又降低 3 个数量级以上。

5.6.4 激发态自由基同电子给体之间的反应

激发态自由基作为电子受体与电子给体之间的电子或电荷转移反应也已进行过系统研究[35,36]，如反应式(5-31)和表 5.13 所示。



$$Ar_2\dot{C}CH + Donor \longrightarrow Ar_2Ar—\dot{C}H^- —Ar + Donor^{+\bullet} \quad (5\text{-}31)$$

表 5.13 激发态自由基同胺和芳香族电子给体之间在室温反应速率常数

猝灭剂	自由基	溶剂	速度常数/($m^{-1}\cdot s^{-1}$)
三乙胺	1-萘甲基	—	$<2.0\times10^6$
	氰基-1-萘甲基	正己烷	1.4×10^9
	二苯甲基	甲醇	2.1×10^8
	二苯甲基	正己烷	4.2×10^8
	(4-氰苯基)-苯甲基	正己烷	1.5×10^{10}
	双(氰基苯)甲基	正己烷	2.3×10^{10}
	10,10-二甲基蒽酮羰游基	甲苯	1.4×10^9
正丁胺	二苯甲基	正己烷	1.3×10^7
	(4-氰苯基)-苯甲基	正己烷	6.7×10^7
	双(氰基苯)甲基	正己烷	9.7×10^9
1,3,3,5,7,7-	二苯甲基	环己烷	4.5×10^9
六甲基-1,5-二氮杂环辛烷	1-萘甲基	环己烷	2.6×10^9
N,*N*-二乙基苯胺	全氯代三苯甲基	四氯化碳	1.55×10^{10}
三苯胺	全氯代三苯甲基	四氯化碳	1.03×10^{10}
1-甲基萘	二苯甲基	正己烷	2.9×10^7
	(4-氰苯基)苯甲基	正己烷	6.4×10^7
	双(氰基苯)甲基	正己烷	1.7×10^{10}
噻蒽	全氯代三苯甲基	四氯化碳	1.45×10^{10}

5.6.5 卡宾的分子间反应[37]

芴-9-卡宾同丙酮和乙腈的反应也进行了研究。芴-9-卡宾首先由重氮芴光解生成。

然后再以染料激光光解获得卡宾的激发态进而发生反应。在溶剂丙酮和乙腈中的反应产物是不同的，如图 5.14 所示。

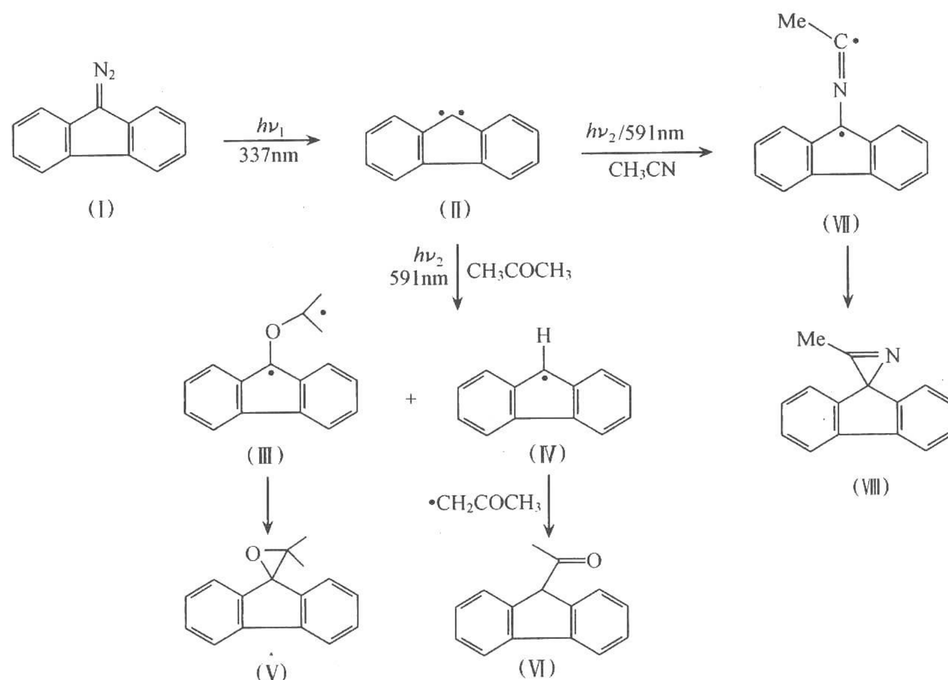


图 5.14　激发态芴-9-卡宾在丙酮和乙腈的反应产物

表 5.14 总结了激发态的卡宾同四氯化碳、氧和胺类的反应动力学数据。

表 5.14　激发态卡宾室温或接近室温下的分子间反应速率常数

卡宾	反应物	溶剂	$k/(m^{-1}\cdot s^{-1})$	文献
二苯基	二氮杂双环辛烷	乙腈	2.6×10^{10}	38
	三乙胺	乙腈	5.4×10^{9}	38
	氮杂双环辛烷	乙腈	2.7×10^{9}	38
	二乙胺	乙腈	9.8×10^{8}	38
	二甲胺	乙腈	9.2×10^{8}	38
	二异丙胺	乙腈	5×10^{8}	39
	正丁胺	乙腈	5.3×10^{7}	38
	异丁胺	乙腈	4×10^{7}	39
	叔丁胺	乙腈	2.7×10^{7}	38
二对甲苯基	四氯化碳	异辛烷	1.1×10^{9}	40
双-2,4,6-三甲基苯基	四氯化碳	苯	7.3×10^{9}	41
	氧	苯	4.4×10^{10}	41

由表 5.14 的数据可见，激发态卡宾与电子给体之间的反应速度常数，与给体的给电子能力有关。给体的给电子能力越强，则反应速度常数越大。如三乙胺同激发态卡宾的反应速度常数比正丁胺则大 1～2 个数量级。当在电子受体中引入拉电子基团时，则其受电子能力更加增强，结果也将导致与激发态卡宾之间的反应速度常数显著增加。

由于激发态卡宾的寿命较长，在几个到几十个纳秒之间，从而导致其有可能发生分子间的反应。以二芳基卡宾同四氯化碳之间的反应为例，其典型的反应是抽取氯原子生成二芳基氯甲基自由基和三氯甲基自由基。



$$^{3}[Ar_2C:] \xrightarrow{h\nu} {}^{3}[Ar_2C:]^* \xrightarrow{CCl_4} Ar_2\dot{C}Cl + \dot{C}Cl_3 \quad (5\text{-}32)$$

Scaiano 等的研究结果指出，该反应的速度常数(k)是很大的。例如，二(对甲苯基)卡宾与四氯化碳在异辛烷中的 k 值为 $1\times10^9 m^{-1}\cdot s^{-1}$。显然，该反应是受扩散速度所控制。同时他们还指出，该卡宾在基态也可以同四氯化碳反应，但其速度常数要小 3 个数量级以上。

由表 5.14 的数据可见，在多数情况下，其反应速度多接近于扩散速度。这说明激发态的卡宾的反应活性是非常大的。其中二异丙胺和三个丁胺与激发态二苯基卡宾的反应速度比较慢，这可能是由于这四个化合物的扩散速度比较小造成的。

5.7 高级激发态

Kasha 规则指出[42]，一切重要的光化学和光物理过程都是从最低激发单重态(S_1)或最低激发三重态(T_1)开始的。这就意味着从高级激发态到最低激发态的内转换，及相继的振动弛豫速率常数通常要比直接从高级激发态的发射过程的速率常数大得多。虽然早已观测到薁和某些硫代羟基化合物具有反常的 $S_2\rightarrow S_0$ 荧光，但毕竟由于这样的实例稀少，而导致一种错误的推论：无论是分子内或分子间的高级激发态的光物理或光化学过程都不能有效地与内转换过程竞争。但是随着脉冲激光技术在光化学研究中越来越普遍的应用，许多体系显示出从高级激发态发生的丰富而多样的光物理和光化学过程[43]。这是由于通常所用的低强度灯或宽带闪光灯不能产生具有足够浓度的高级激发态，因而使高级激发态的光物理和化学过程达不到检测的水平。而脉冲激光能产生连续的、共振的多光子激发，因此有利于产生高浓度的高级激发态，从而使高级激发态的光物理和化学过程更易被检测。

分步双激光技术是研究高级激发态的有力手段，相对单激光多光子激发技术，它具有光谱特性和时间特性可调节的优点。如只用一个激光器来实现两步激发，则在激光脉冲期内必须要能产生足够浓度的最低激发态，否则就不存在激发态来吸收第二个光子。虽然这对最低激发单态来说不成问题，但若脉冲很短，则在脉冲期内不可能得到高浓度的三重态。此外，激发态还必须对激光波长有足够大的消光系数，否则就不能与基态分子竞争激光发出的光子。而分步双激光技术可通过改变延迟时间，以累积激发态的浓度；和通过调节第二个光子的波长，以实现激发态对其的最大吸收。应该注意的是分步双激光技术更适于研究高级三重态的行为，因为最低激发单态的寿命相对激光器的脉冲周期来说太短，所以不能产生有效的高级激发单态。此外，分步双激光技术能提供体系丰富的光谱学和动力学信息，但不适于用作终端产物的分析，因为用这种技术所得到的产物量往往很少。而另一种被称之为激光射流(laser jet)的技术，可用于分析终端产物[44]。

5.7.1 高级激发态——光物理

1. $S_2 \to S_0$ 发射

Beer 和 Longnet-Higgins[45] 于 1955 年,首先发现了薁具有违背 Kasha 规则的 $S_2 \to S_0$ 荧光,它的 λ_{max} 约 374nm,而其 $S_0 \to S_1$ 可见吸收的最大值是 585nm。荧光的 0,0 带与 $S_0 \to S_2$ 紫外吸收带重叠,而且近似互为镜像关系。薁之所以具有反常的 $S_2 \to S_0$ 荧光的原因是由于其 $S_2 \to S_1$ 间的能隙较大,并通过降低无辐射跃迁的 Franck-Condon 因子而使正常情况下速率很高的 $S_2 \to S_1$ 内转换变慢。Murata 等[46,47]对薁及其衍生物的荧光量子产率与能隙的关系作了广泛的研究,表 5.15 列出了他们的研究结果。由表中数据可见,取代基的影响是使 S_2 态的能量降低。但对于 S_1 能级的影响则随取代基而异,不呈单方向变化。

表 5.15 薁和取代薁的 $S_2 \to S_1$ 能隙和 $S_2 \to S_0$ 荧光量子产率

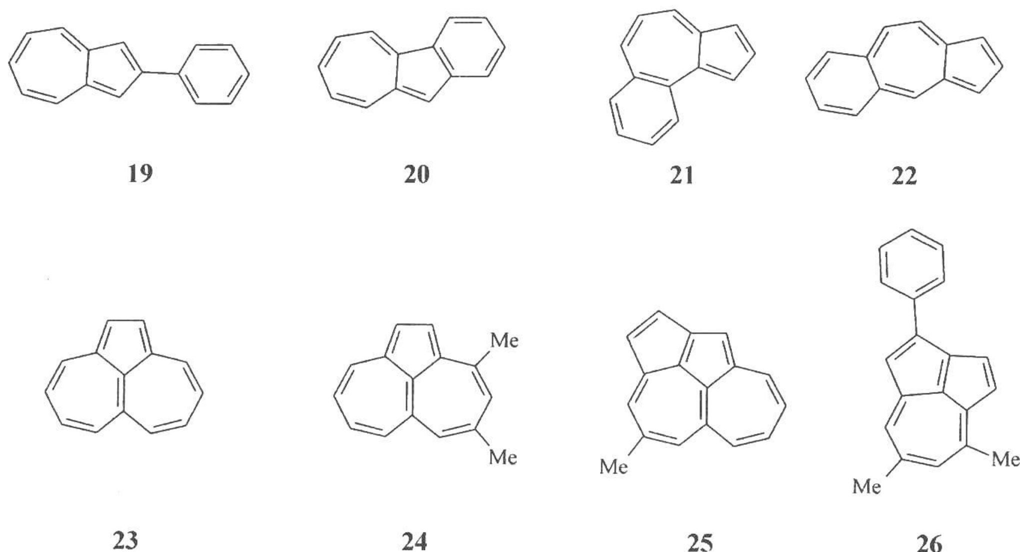
代号	化合物	$E(S_1)/(kcal \cdot mol^{-1})$	$E(S_2)/(kcal \cdot mol^{-1})$	$\Delta E[E(S_2)-E(S_1)]$	Φ_{fl}
1		36.3	77.2	40.9	0.37
2		38.3	79.2	40.9	0.23
3		39.2	79.8	40.6	0.20
4		40.9	80.9	40.0	0.20
5		39.5	77.8	38.3	0.092
6		39.2	76.4	37.2	0.076
7		42.6	79.5	36.9	0.052

续表

代号	化合物	$E(S_1)/(kcal \cdot mol^{-1})$	$E(S_2)/(kcal \cdot mol^{-1})$	$\Delta E[E(S_2)-E(S_1)]$	Φ_{ff}
8	1,2-二氯薁（结构式，取代基：Cl, Cl）	41.5	78.1	36.6	0.040
9	2-氯薁（结构式，取代基：Cl）	44.0	79.8	35.8	0.043
10	2-碘薁（结构式，取代基：I）	42.9	77.5	34.6	0.024
11	1-薁甲酸乙酯（结构式，取代基：CO-OEt）	44.3	77.2	32.9	−0.001
12	甲氧基薁（结构式，取代基：MeO，位于七元环）	45.2	77.8	32.6	−0.001
13	2-羟基薁（结构式，取代基：OH）	46.6	77.8	31.2	−0.0005
14	2-甲氧基薁（结构式，取代基：OMe）	46.9	76.9	30.0	−0.0005
15	1,3-薁二甲酸二乙酯（结构式，取代基：CO-OEt, CO-OEt）	47.8	75.8	28.0	-10^{-5}
16	2-氯-1,3-薁二甲酸二乙酯（结构式，取代基：CO-OEt, Cl, CO-OEt）	49.5	76.9	27.4	-10^{-5}
17	1-硝基薁（结构式，取代基：NO_2）	45.8	70.9	25.1	—
18	2-二甲氨基薁（结构式，取代基：$N(Me)_2$）	47.8	68.4	20.6	-10^{-5}

注：1kcal=4.19×10^3J。

除了简单的取代外，薁的苯基成环和苯基取代产生的衍生物(化合物 **19**～**26**)也显示反常的荧光[48,49]。



像薁一样，硫酮类化合物也显示反常的 $S_2 \rightarrow S_0$ 荧光。$S_2 \rightarrow S_0$ 跃迁是自旋选择定则所允许的跃迁，再加上许多硫酮类化合物的 $S_2 \rightarrow S_1$ 间的能隙较大，所以产生相对较大的 $S_2 \rightarrow S_0$ 荧光量子产率和纳秒至皮秒级的荧光寿命[5]。表 5.16 给出了多种硫酮类化合物 S_2 态的光物理信息[50～59]，它们大多是在全氟烷溶剂中测定的。这是由于这些化合物的 S_2 态弛豫动力学有较强的溶剂效应，强相互作用溶剂有可能掩盖分子内弛豫动力学行为。而全氟烷是一种弱相互作用溶剂，因而它有利于揭示更多的分子内动力学信息。表 5.16 中化合物 **33** 在己烷和全氟烷溶剂中的数据充分说明了这一点。

表 5.16　硫酮类化合物的 $S_2 \rightarrow S_0$ 荧光发射参数和无辐射衰减速率常数

代号	化合物	$\lambda_{0,0}$	τ_{fl}/ps	Φ_{fl}	k_{rad}/s^{-1}	k_{nonrad}/s^{-1}	溶剂
27	S	—	0.3	1.7×10^{-4}	6×10^{8}	3×10^{12}	全氟烷
28	S	—	0.05	3.5×10^{-5}	7×10^{8}	2×10^{13}	全氟烷
29	S	—	0.1	6.5×10^{-5}	6×10^{8}	1×10^{13}	全氟烷
30	S, O	364	<20	1×10^{-4}	$>5\times10^{6}$	$>5\times10^{10}$	全氟烷
31	S, O	392	210	2.3×10^{-2}	1.1×10^{8}	4.8×10^{9}	全氟烷

续表

代号	化合物	$\lambda_{0,0}$	τ_{fl}/ps	Φ_{fl}	k_{rad}/s^{-1}	k_{nonrad}/s^{-1}	溶剂
32	Me, S, S, Me	430	101	3.8×10^{-3}	3.8×10^{8}	9.9×10^{9}	全氟烷
33	S, O	419	175	1.4×10^{-2}	8×10^{7}	4.8×10^{9}	全氟烷
			25				己烷
34	S, S	460	64	2.3×10^{-3}	3.6×10^{7}	1.6×10^{10}	全氟烷
35	S, Me Me	420	410	1.7×10^{-2}	4.1×10^{7}	2.4×10^{9}	全氟烷
36	S	344	880	0.14	1.6×10^{8}	9.7×10^{8}	全氟烷
37	S, MeO, OMe	−359	35	5.6×10^{-4}	1.6×10^{8}	2.9×10^{10}	全氟烷
38	S, Me Me	—	153	2.6×10^{-2}	1.7×10^{8}	6.4×10^{9}	全氟烷
39	Me, S, Me Me	—	19	3.3×10^{-3}	1.7×10^{8}	5.9×10^{10}	全氟烷
40	Me, Me, Me, S	—	11	1.8×10^{-3}	1.6×10^{8}	9.1×10^{10}	全氟烷
41	S	—	250	4.1×10^{-2}	1.6×10^{8}	3.9×10^{9}	全氟烷
42	S, Me	—	418	0.44	—	—	己烷
43	S, MeO, Me	—	−90	0.42	—	—	己烷

续表

代号	化合物	$\lambda_{0,0}$	τ_{fl}/ps	Φ_{fl}	k_{rad}/s^{-1}	k_{nonrad}/s^{-1}	溶剂
44	(结构式：S, Me, Me_2N)	—	—	0.47	—	—	己烷
45	(结构式：S, Me, Me)	—	370	0.45	—	—	己烷
46	(结构式：S, Me)	—	301	0.37	—	—	己烷

由表5.16可见，对芳族硫酮和几种烯硫酮，在全氟烷中的数据表明：$S_2 \rightarrow S_1$ 内转换是 S_2 态无辐射去活的主要途径，而 $S_2 \rightarrow S_0$ 荧光则是一次要途径。对脂肪族硫酮，如表5.16中的化合物 **27**～**29**，它们的 S_2 态寿命都极短，有报道认为这是由可逆光化学机制引起的[60,61]。同样，光化学衰减也是化合物 **42**～**46** 中一个重要的 S_2 过程[60]。

2. 三重态-三重态荧光

在室温下，已观测到蒽和多种取代蒽的三重态-三重态（$T_2 \rightarrow T_1$）荧光[62,63]。表5.17给出了实验测得的荧光的0,0带的波长和量子产率。由表5.17的数据可见，取代基对荧光量子产率的影响没有明显的规律。一般说来，氘和烷基取代影响较小，而卤素取代则使产率增大。但9,10-二氯蒽(化合物 **53**)却观测不到荧光，对此尚无满意的解释。

表5.17 蒽和取代蒽的 $T_2 \rightarrow T_1$ 荧光(0,0)带位置和量子产率

代号	化合物	$\lambda_{0,0}$/nm	$\Phi(T_2 \rightarrow T_1)$
47	(结构式)	891	5×10^{-8}
48	(结构式：d_{10})	888	5×10^{-8}
49	(结构式：Me)	896	4×10^{-8}
50	(结构式：Me)	917	$< 2 \times 10^{-8}$
51	(结构式：Cl, Cl)	959	70×10^{-8}

续表

代号	化合物	$\lambda_{0,0}$/nm	$\Phi(T_2 \to T_1)$
52	9-氯蒽 (Cl)	860	20×10^{-8}
53	9,10-二氯蒽 (Cl, Cl)	—	—
54	9-溴蒽 (Br)	867	30×10^{-8}
55	9,10-二溴蒽 (Br, Br)	841	100×10^{-8}

3. $T_n \to S_1$ 逆系间窜越(RISC)

对多种体系,包括化合物 **54** 和 **55**[64~69],几种花青染料(化合物 **56**~**58**)[70],取代的异咯嗪(化合物 **59**~**62**)[71],以及由光诱导质子转移产生的光异构体(化合物 **63**~**67**)[72~78]用分步双激光技术获得了存在 $T_n \to S_1$ 逆系间窜越的直接证据。实验中用第二个激光脉冲照射 T-T 吸收带,引起随脉冲同时发生的 $S_1 \to S_0$ 荧光。

对化合物 **55**,在苯和环己烷溶剂中,先用 UV 照射产生 T_1 态,然后将第二个激光调节到 T-T 吸收带,引起光解,用光学多通道分析仪(OMA)定量测定 $S_1 \to S_0$ 荧光。逆系间窜越的量子产率 Φ_{RISC}是用一种可逆的俘精酸酐 Aberchrome 540 作为分步双激光的露光计来计算的。得到化合物 **55** 在环己烷和苯溶剂中的 Φ_{RISC}值分别为 0.17 和 0.09,与在乙醇溶剂中得到的值 0.19 相当。

用分步双激光态技术测定花青染料 **56**~**58**[70]的结果列于表 5.18。

表 5.18 花青染料的 RISC 参数

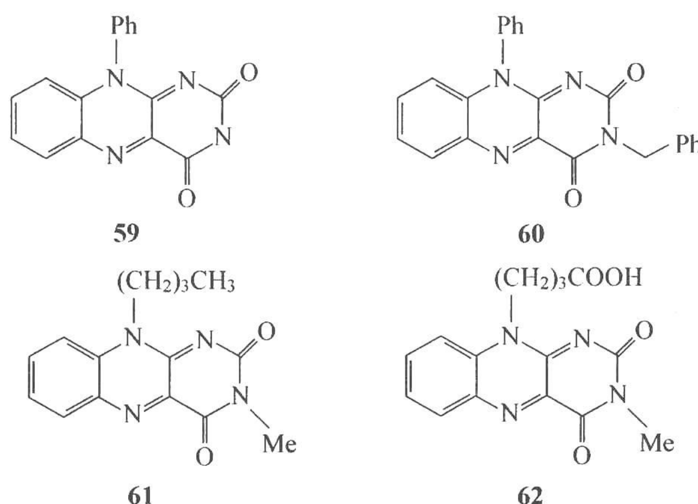
代号	化合物	Φ_{ISC}	Φ_{BI}	$\Phi_{BI}/(1-\Phi_{ISC})$
56	喹啉花青–硒代巴比妥酸染料 (N-$(CH_2)_3SO_3^-$, $N^+(C_2H_5)_3$; 两个 N-C_4H_9, O, O, Se)	0.13	0.58	0.68

续表

代号	化合物	Φ_{ISC}	Φ_{BI}	$\Phi_{BI}/(1-\Phi_{ISC})$
57		0.04	0.74	0.77
58		0.80	0.15	0.75

所不同的是这里以 *m*-四苯基卟啉作为双激光的露光计。表 5.18 的数据表明，三重态消耗（漂白）的量子产率 Φ_{BL} 和 S→T 的系间窜越产率 Φ_{ISC} 间有反函数关系。即 Φ_{BI} 越大，对应的 Φ_{ISC} 就越小。这意味着能量随 T_1 激发到 T_n 态的"环状"流动，一旦 RISC 发生，S_1 态经由系间窜越（ISC）和荧光两种途径衰减，如 Φ_{ISC} 小，则相对较少的 S_1 循环回到 T_1 态，而 Φ_{BL} 大。这样的影响掩盖了 RISC 的真实效率，所以应以比值 $\Phi_{BL}/(1-\Phi_{ISC})$ 作为 RISC 效率的表征。由此可见花青染料的 Φ_{RISC} 要大得多。

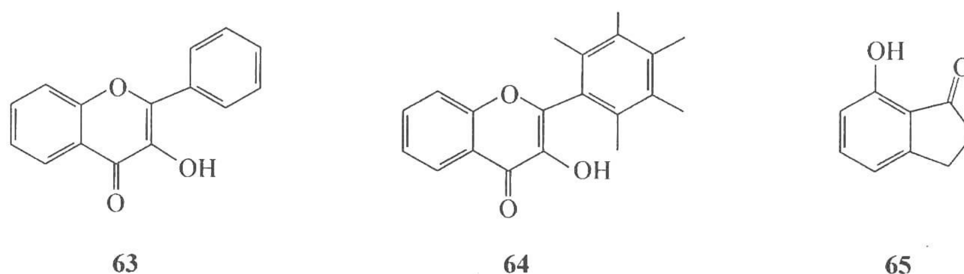
用分步双激光技术还观测了异咯嗪类化合物 **59**～**62** 中的 RISC[71]：



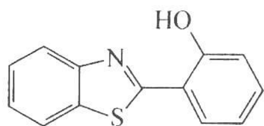
59 **60** **61** **62**

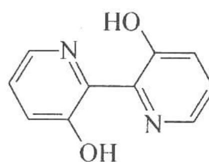
实验是通过用时间分辨拉曼光谱测定它们的三重态行为，来证实这些化合物中存在 RISC 的。测得的 $\Phi_{RISC} \approx 8 \times 10^{-3}$。

3-羟基黄酮（**63**），经光诱导单态中的质子转移，通过系间窜越产生三重态光异构体（**64**～**67**）。激发它们经 RISC 变为单态光异构体并发射荧光。



63 **64** **65**



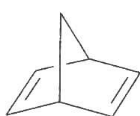


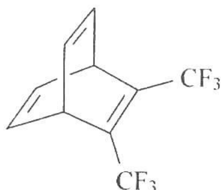
66 **67**

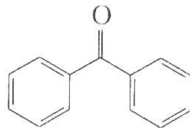
为何有些体系能显示有效的 RISC 的原因尚不完全清楚，但一般说，T_2-T_1 能隙较大的体系，由于内转换速率的降低而可能显示有效的 RISC，如化合物 **55**。另外，重原子取代和小的 T_2-S_1 能隙也可能会使体系具有较大的 RISC 产率。如化合物 **55**～**58** 中的重原子取代可能是产生有效的 RISC 的一个因素。

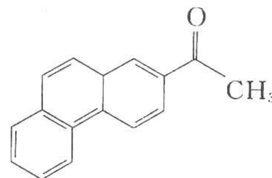
4. 三重态-三重态能量转移

蒽的 T_2-T_1 内转换速率常数比哪些 T_2-T_1 能隙小的分子要小，所以说蒽的 T_2 态寿命相对较长，从而使它的 T-T 荧光和 RISC 过程易被检测到。但这也增加了 T_2 态蒽与外加的猝灭剂分子间发生双分子反应的可能性。蒽敏化刚性二烯类化合物 **68** 和 **69**，形成双-π 重排产物充分证实了这个观点[59,79～81]。其中蒽的 T_2 态的参与是根据三重态重排所需要的能量应大于 68kcal · mol^{-1}来推断的，因为蒽的 T_1 态能量只有 42kcal · mol^{-1}，而 T_2 态能量约为 74kcal · mol^{-1}。









68 **69** **70** **71**

另一个三重态过程的例子是蒽和取代蒽敏化 1,3-环己二烯的二聚反应[82]，1,3-环己二烯的 $E(T_1)=53$kcal · mol^{-1}。此外，类似的实验表明萘的 T_2 态能量也向猝灭剂转移[83]。

高级激发三重态能量转移的第一个时间分辨实验研究发表于 1987 年[84]，该研究利用分步双激光技术激发苯溶剂中的二苯酮(**70**)，实验显示三重态消耗并不伴有任何产物的形成。从能力学角度看，二苯酮的 T_1 和 T_n 态的能量分别是 69kcal · mol^{-1} 和大约 120kcal · mol^{-1}，第二个光子的能量约为 50kcal · mol^{-1}，加于 T_1 态，而苯的 T_1 态能量是 85kcal · mol^{-1}。因而表明激发能从二苯酮的 T_n 态转移到苯的 T_1 态中，苯是一个高级三重态能量受体。

由于无法检测到苯的 T-T 吸收，所以这个过程没有直接的瞬态实验证据。但当用 2-乙酰菲(**71**)作为高级三重态能量给体，联苯作为能量受体时，得到了高级三重态能量转移的直接证据[85]。化合物 **71** 的 T_1 态能量比联苯的低 5kcal · mol^{-1}，所以由 T_1 态发生能量转移从能力学上讲是不利的。利用分步双激光技术，将化合物 **71** 的 T_1 态激发到更高的三重态，结果显示不仅导致 T_1 态的消耗，而且也引起联苯的 T-T 吸收。该体系中的瞬间形态与化合物 **70** 中的不同，如图 5.15 所示，化合物 **71** 中 T_1 态的消耗和恢复是由它的高级三重态能量转移到联苯，再由联苯的 T_1 态回传到化合物 **71** 的 T_1 态，因此第二个激

光脉冲所引起的三重态消耗只是暂时的，而不是永久的。但在化合物 **70** 中，由于苯的三重态衰减太快，能量不能回传。

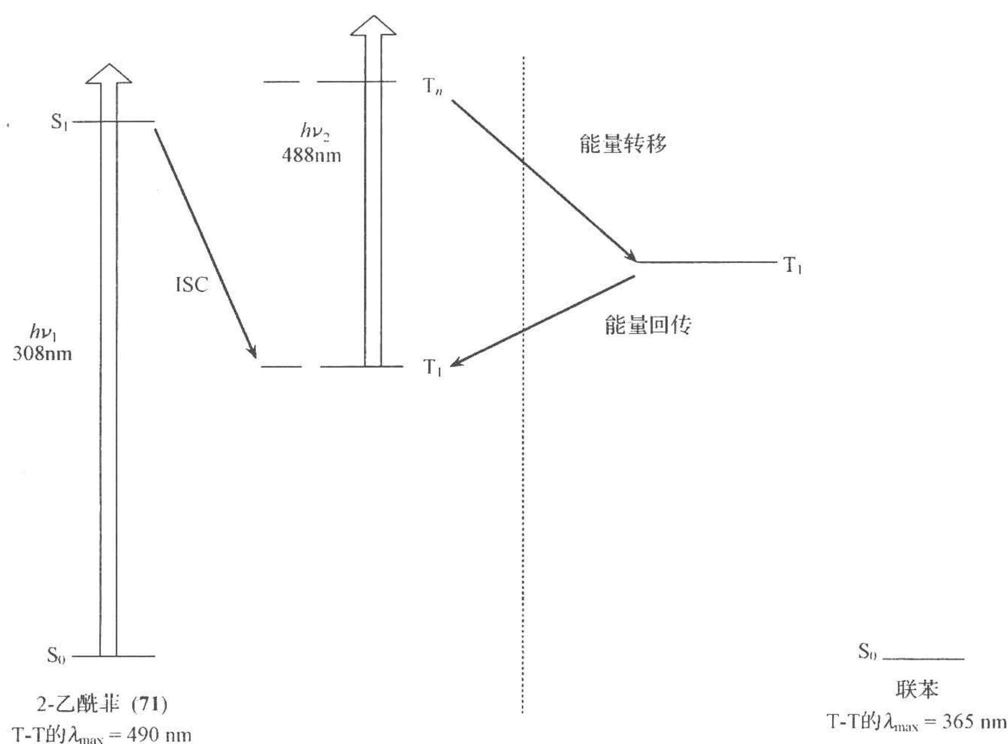


图 5.15　从 2-乙酰菲(**71**)的高级三重态向联苯的能量转移[42]

用 Stern-Volmer 方法，测量第二激光脉冲所引起的联苯 T-T 吸收随联苯浓度的变化，得到化合物 **71** 的高级三重态寿命约为 600ps。

此后，用类似选择专有的高级激发态猝灭剂的方法，与分步双激光技术相结合，研究了从蒽的 T_2 态到丙烯腈，苄腈和二甲氧基苯的能量转移[86]，以及从化合物 **70**、**71** 和 *p*-三联苯到多种含四氯化碳的猝灭剂的能量转移[87]。

表 5.19 列出了以 1,3-辛二烯作为猝灭剂的蒽和多种取代蒽的 T_2 态寿命的数据[88]，它比用其他方法作的猝灭研究所得到的值要小得多，但与前面表 5.17 有关 T-T 荧光量子产率的数据相一致。

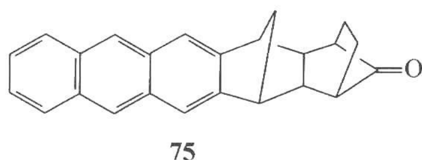
表 5.19　蒽和取代蒽的 T_2 寿命

代号	化合物	$\tau(T_2)$/ps
53	Cl Cl	20.8
47		8.8
48	d_{10}	10.4

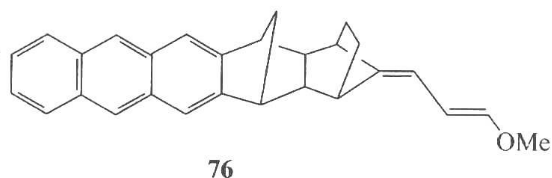
续表

代号	化合物	$\tau(T_2)$/ps
72		6.2
50	Me	8.8
52	Cl	9.1
73	Cl	3.5
74	Me	1.6
54	Br	5.5
55	Br, Br	7.0

用分步双激光技术，还证实了蒽的 T_2 态也参与分子内的能量转移[89]。化合物 **75**～**78** 都具有蒽发色团和通过刚性降冰片基桥连接受体发色团的结构[90]，受体发色团作为蒽的 T_2 态的专用猝灭剂。它们的分子内高级三重态能量转移过程综合于图 5.16。如图所示，化合物 **75** 中，能量从蒽的 T_2 态转移到酮，形成酮的三重态 T_1，再通过能量回传到蒽的 T_1 态以及开环形成产物这样两种途径衰减。而在化合物 **76**～**78** 中，受体通过分子内能量转移先形成平面形三重态 T_1，然后弛豫到能量较低的垂直形三重态，再经由形成垂直形基态，并通过键的旋转，回到受体的平面形基态；或通过能量回传到蒽的 T_1 态，并伴有键的旋转，但由于键旋转能垒的影响，因而使这种能量的回传速率降低，而有利于形成垂直形基态。



75



76

CN

77

CN

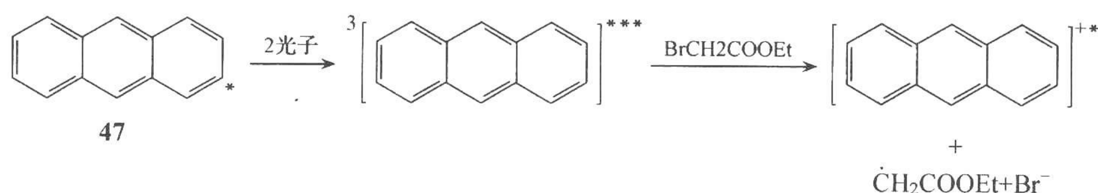
78

能量转移
k约$10^{10}s^{-1}$
ISC
能量转移
k约$10^{10}s^{-1}$
S_1
T_2
T_1
T_1 光谱的
能量回传
k约$10^{10}s^{-1}$
内转换
k约$10^{11}s^{-1}$
$h\nu_2$
键旋转
T_1
T_1 弛豫
(垂直形)
$k \geq 10^8 s^{-1}$
带键旋转
的能量回
传(慢)
$h\nu_1$
系间窜越
k约$10^7 \sim 10^8 s^{-1}$
开环产物
S_0(垂直形)
键旋转
S_0
蒽部分
S_0
受体部分
(76~78)
受体部分 S_0
(75)

图 5.16　双发色团分子 **75～78** 中的分子内高级三重态能量转移过程[42]

5. 电子转移

由于通过 Dexter(电子交换)机制可以发生三重态一三重态能量转移,因此通过高级三重态发生电子转移也就不奇怪了。乙腈中的蒽,在有溴乙酸乙酯(游离的电子受体)时的分步双激光实验表明,当蒽被激发至高级三重态时,引起 T-T 吸收的衰减,同时产生蒽的正离子:

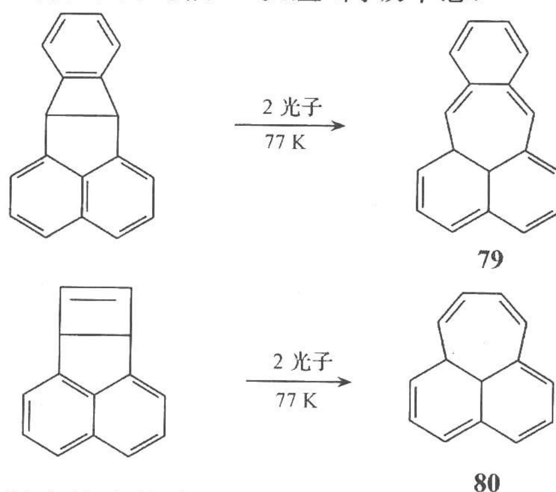


这正是电子转移的结果[86]。

5.7.2　高级激发态的光化学

早先的高级激发态化学一般都要在低温条件下才能观测到。这是因为低温条件下,三重态寿命足够长,以使在低强度连续波(CW)照射下,也能产生高浓度三重态,于是能

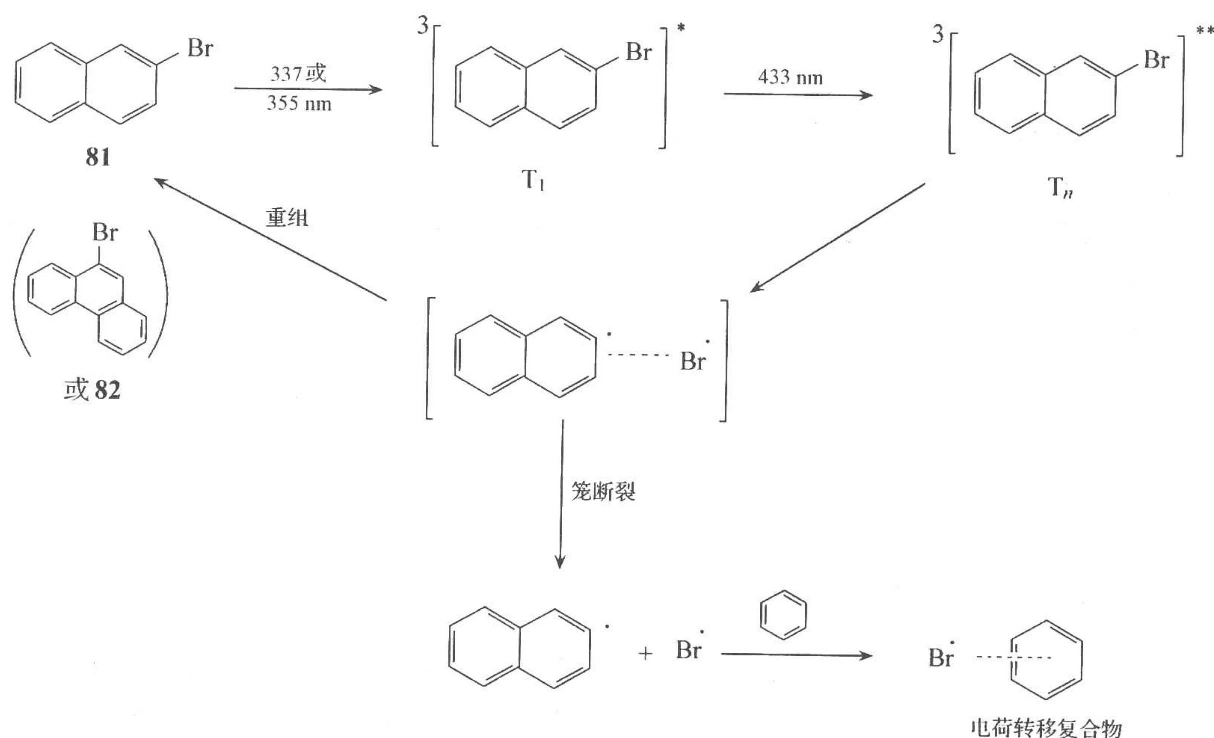
吸收第二个光子形成双光子产物。但在室温条件下，由于三重态寿命短，再加上照射强度低，因而再激发的可能性极小。Turro 对这个时期的研究作了综述[60]，涉及高级单态和三重态的反应包括：在 77K 的基质中，借双烯型化合物 **79** 和 **80** 的形成[91~93]；苯甲醛，苯乙酮和二苯酮等酮类化合物低温下的 α-断裂（高级三重态）[94]；气相中苯乙酮的 α-断裂（高级单态）[95]，一些不饱和酮的抽 H 反应（高级单态）[96]；硫酮和烯烃的环加成（高级单态）[97]以及硫酮的分子内与分子间的抽 H 反应（高级单态）[98,99]等。



近年来，由于分步双激光技术的应用，高级激发态化学的研究越来越广泛。以下主要介绍碳-卤、碳-碳、和氮-氢键的断裂，光异构化反应，环加成反应以及经高级三重态引起的光电离等。

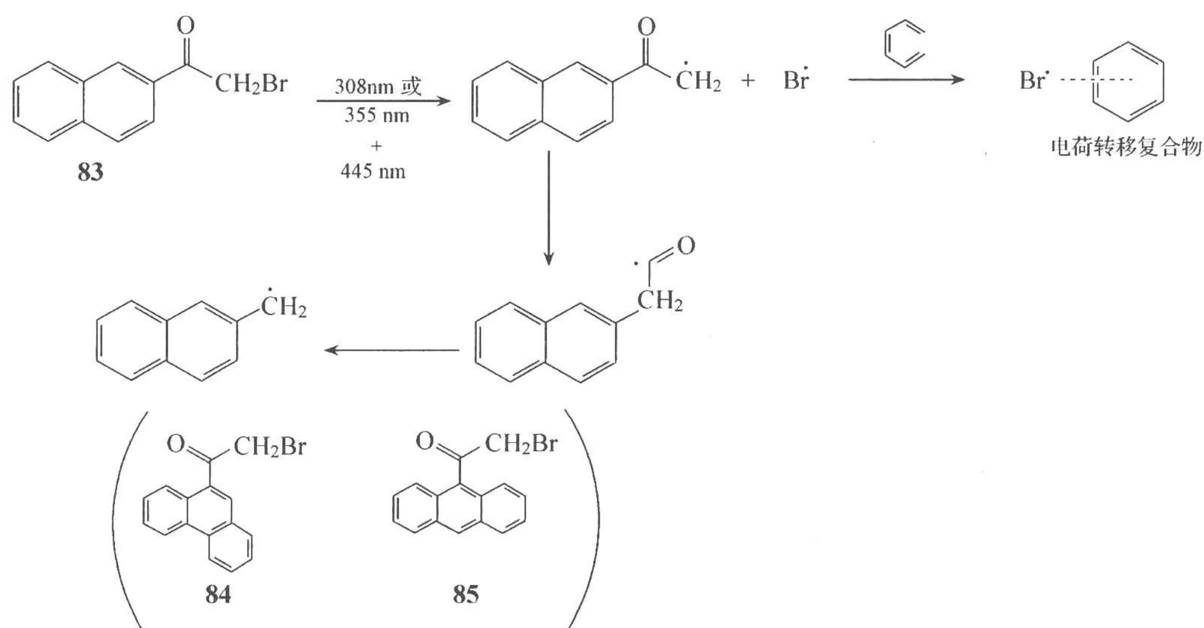
1. 碳-卤键断裂

分步双激光技术被用来直接证明激发到高级三重态引起的碳-卤键断裂[100~102]。如在苯溶液中，2-溴代萘(**81**)和 9-溴代菲(**82**)的 T_1 态被染料激光器激发到高级三重态，导致碳-溴键断裂，而形成溴原子-苯电荷转移复合物[103]，反应历程是：

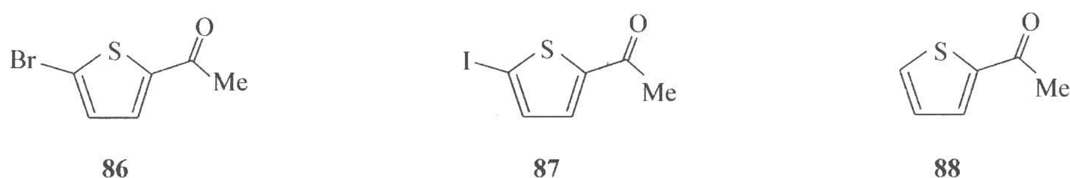


该复合物的$\lambda_{max} \approx 550nm$，$\tau \approx 1\mu s$。实验表明550nm的吸收随激发脉冲增强，脱溴的量子产率分别是0.04(对化合物**81**)和0.05(化合物**82**)，小于三重态消耗产率。这说明不是全部断裂都形成电荷转移复合物，有相当部分的芳基自由基-溴原子对经重组形成基态起始物。

此外，在化合物**55**和酮类化合物**83**～**85**中也观测到高级三重态的碳-溴键断裂[104]。在化合物**83**～**85**中，碳-溴键断裂后经新植型重排和脱羧反应形成甲基芳基自由基：

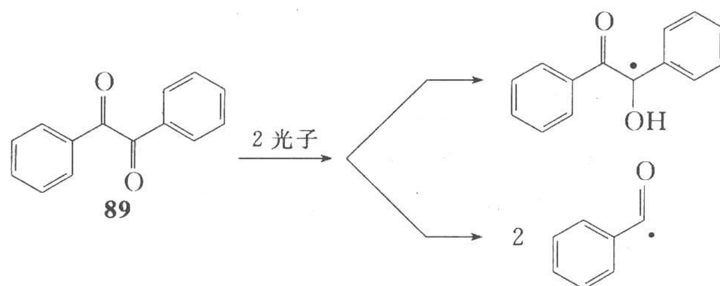


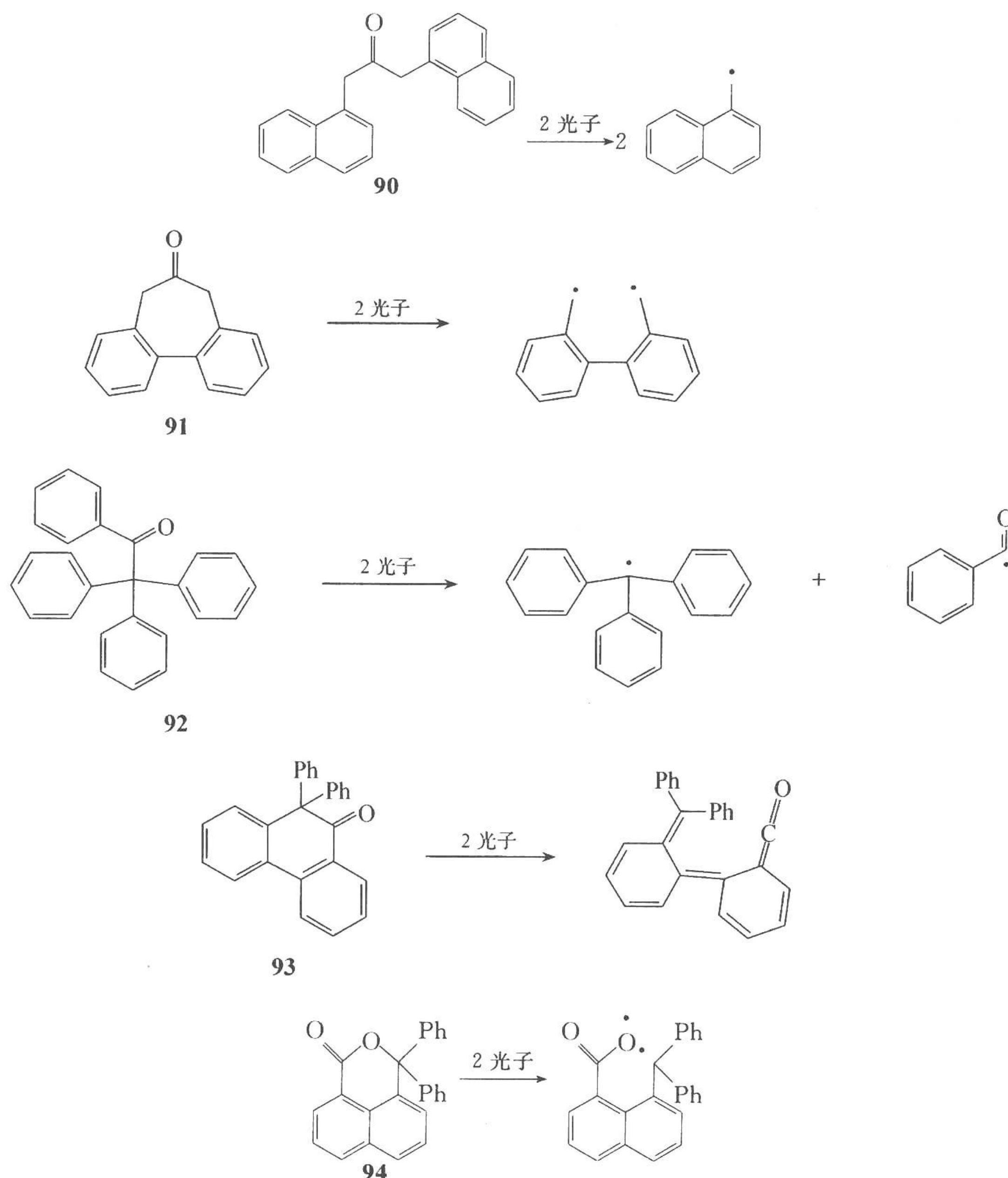
噻吩衍生物**86**～**88**中的三重态敏化脱卤实验也表明高级三重态(σ,σ^*)参与碳-卤键断裂反应[105]：



2. 强制 Norrish I 型反应

非强制的Norrish I型反应是指从最低三重态发生的裂解，它的效率与三重态电子构型和能量有关。最低三重态为π,π^*型的分子一般不发生裂解反应，这是由于三重态能量太低，不足以引起裂解。所谓"强制"Norrish I型反应是指通过分步双激光技术，将最低三重态激发到高级三重态，所发生的I型裂解，下图列出了几个典型实例：





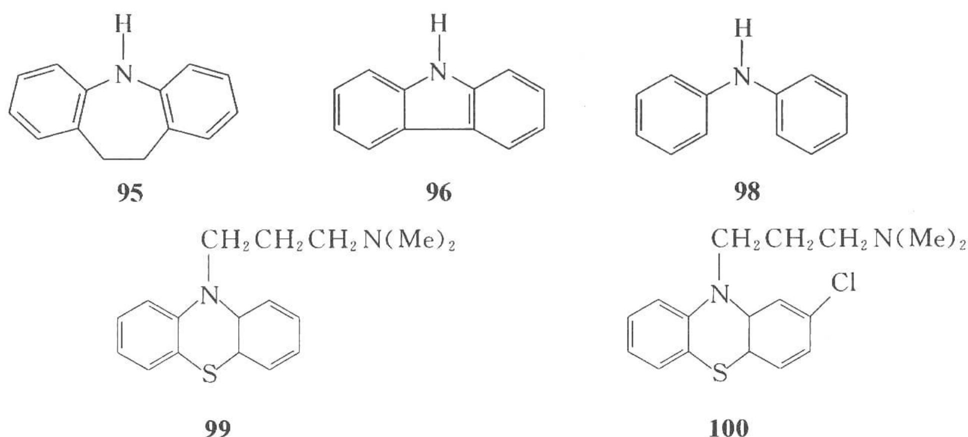
二苯乙二酮(化合物 **89**)的 T_1 态具有 n,π^* 特征,它的能量为 54kcal·mol^{-1},不足以引起裂解。Scaiano 等[106]用化合物 **89** 与双(对甲苯)乙二酮的混合物进行分步双激光光解,得到的主要是自由基交叉-耦合产物:1-苯基-2-对甲苯基-乙二酮。它在用普通光源照射时是得不到的;用单激光照射时,可以得到,但数量不多。这个结果充分说明,化合物 **89** 的最低三重态不能发生Ⅰ型裂解反应。单激光之所以能诱发反应是由于发生了少量的一步双光子过程,单激光裂解是发生在高级激发三重态的,所以效率很低。而分步双激光技术能产生足够高浓度的高级三重态,所以发生裂解反应的效率高。

1,3-二(1-萘基)丙酮(化合物 **90**)用单光子激发,可得到两种不同的激发态,一是激发能集中在芳环,这种激发态不能进行 Norrish Ⅰ型反应;另一种是激发能集中在羰基上,这时可发生 Norrish Ⅰ型反应,但效率很低,1-萘基甲基自由基的量子产率只有 0.002。当用分步双激光技术时,Ⅰ型反应的量子产率大大增加,达到 0.06[107]。需要指出的是,当芳香溶剂存在时,通过能量转移的猝灭通常是比断裂更重要的高级三重态衰减途径。

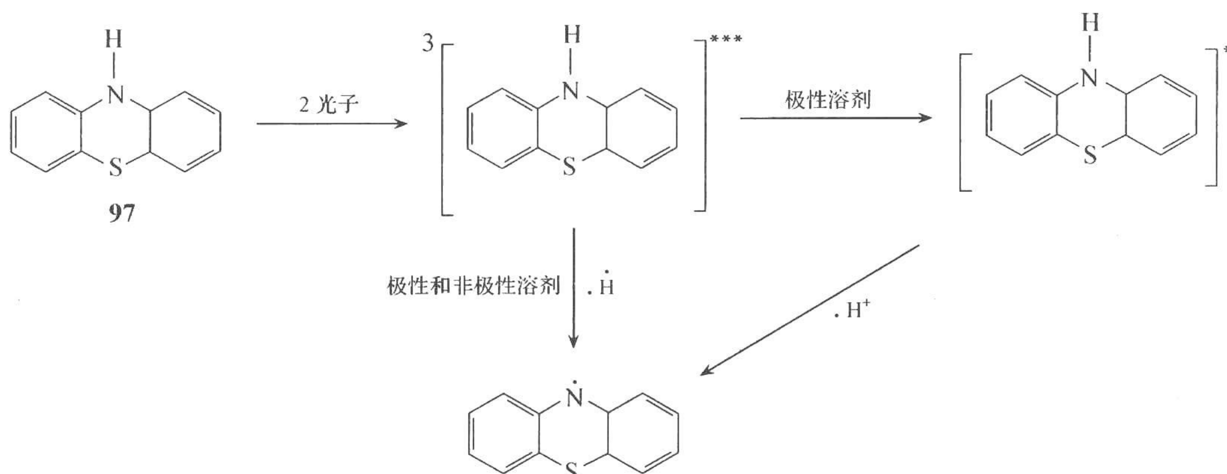
化合物**91**[108]和**93**[109]的最低三重态也具有π,π^*特征，不能发生Ⅰ型裂解，但通过高级三重态可进行Ⅰ型裂解。在化合物**94**中观测到了经由高级三重态的β-裂解[110]，再经过一系列重排和脱羧形成双自由基。

3. 氮-氢键断裂和光电离

一般说，芳香胺在极性溶剂中经光电离产生正离子自由基。而在仲胺中，这个正离子自由基经去质子化形成中性胺基自由基。光诱导的N—H键均裂在极性和非极性溶剂中均可发生。分步双激光实验已证明二苯基亚胺[111]，咔唑[112]和吩噻嗪[113]（化合物**95**～**97**），在极性和非极性溶剂中均发生了经由高级三重态的裂解。而在化合物**96**中，还有经高级单态发生的裂解。



实验还表明上图中除化合物**96**外，在极性溶剂中还发生光电离[111,113～115]。如化合物**97**，经355nm＋445nm的分步双激光照射，在非极性溶剂中发生经高级三重态的N—H键断裂；而在乙腈中，不但有裂解，还有电离，反应历程如下图所示：



这些过程是根据中性胺基和正离子自由基引起的吸收增强，以及同时发生的T-T吸收的消耗来推断的。T_1态消耗的量子产率有很强的溶剂效应。如在环已烷和乙腈中，它们分别是0.12和0.004；而在乙醇中，则几乎观测不到。这种现象在所研究的胺类化合物中普遍存在，可能是特定的溶质-溶剂相互作用所致。但氢键也是一种源由，因为化合物**99**的三重态消耗是在水溶液中观测到的。在乙腈溶剂中，电子受到溶剂的不可逆还原作用，

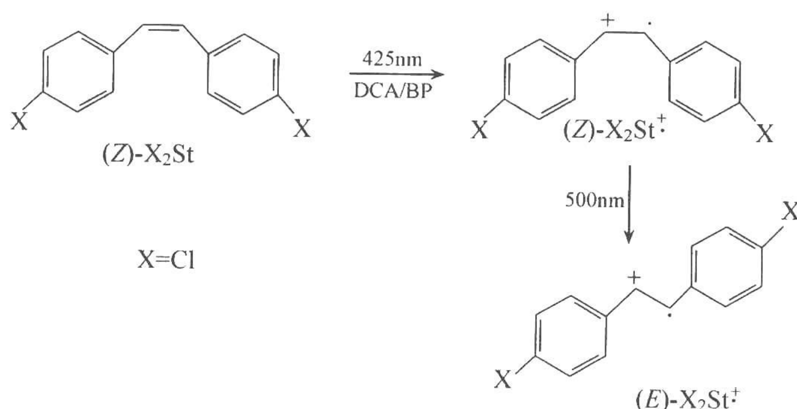
而在乙醇和水中发生的只是物理作用而非化学作用，所以说电子溶剂化有利于光电离。进一步说，水和乙醇的溶剂化能力学是不同的，水的电子势阱更深，因而也更稳定。所以在乙醇中，电子-正离子自由基的成对重组效率比在水中的高，而重组形成较高或较低级的三重态并不引起三重态消耗。

在化合物 **97** 中，用中性胺基和正离子自由基的 T-T 吸收的消光系数来计算 N—H 键断裂和光电离的量子效率。结果表明，在环己烷中，断裂效率达到 90%。这就是说约有 90%的高级三重态发生断裂而不是弛豫到 T_1 态。而在乙腈中，中性和正离子自由基的产生效率分别为 0.53 和 0.45，也即不弛豫到 T_1 态的高级三重态中约有一半衰减为中性自由基，另一半衰减为正离子自由基。需要指出的是，正离子自由基也可经去质子化而形成中性自由基，所以真正的直接断裂的比例要小于从效率数据得到的值。

在化合物 **99** 和 **100** 中也观测到类似的光电离，但化合物 **100** 的光电离是从一个高级单态和一个高级三重态发生的双光子过程。联苯的微胞水溶液中也存在经高级三重态的光电离过程[116]。

4. 光异构化反应

1994 年 Tokuman 等[117]研究了二苯乙烯衍生物的分步双激光光解反应，由顺式(Z)异构体正离子自由基中间体得到反式(E)异构体，其反应如下：



在 9,10-二氰基蒽(DCA)和联苯(BP)存在下，(E)式或(Z)式-二(对氯苯基)乙烯(Cl_2St)分别经 425nm 激光激发后，1.6μs 的瞬态吸收光谱如图 5.17 所示。

由图 5.17 可见，无论从 E 式或 Z 式出发，都可以得到它们相应的正离子自由基，而且两者之间在吸收光谱上可观察到明显的差别。各自的最大吸收峰分别为 500nm(E 式)和 540nm(Z 式)。600nm 以上部分的吸收可归结为溶剂化电子的吸收。

由 Z 式二(对氯苯基)乙烯出发，首先用 425nm 激光激发，产生反应中间体(Z)-$Cl_2St^{+\cdot}$，1.5μs 后再用 500nm 的激光激发(Z)-$Cl_2St^{+\cdot}$，其时间分辨瞬态吸收光谱见图 5.18。

由图 5.18 可见，(Z)-$Cl_2St^{+\cdot}$ 在 500nm 激光作用后可以逐步变为其 E 式异构体。

理论研究表明，光异构化是经(Z)-$Cl_2St^{+\cdot}$ 的高级激发双重态进行的，而且是一个只能由 Z 式向 E 式转化的单向异构化反应，其势能面如图 5.19 所示。

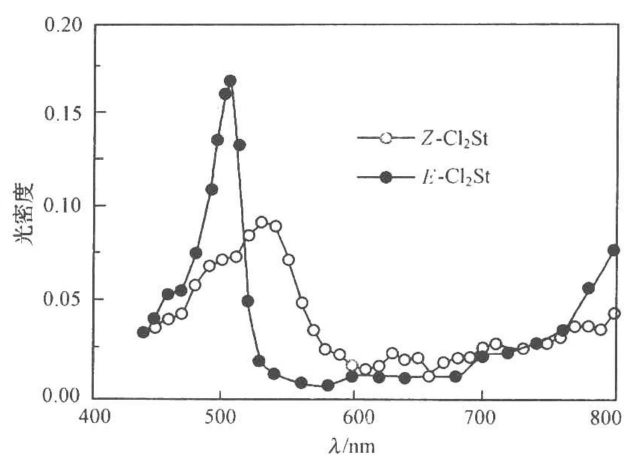


图 5.17　二(对氯苯基)乙烯(Cl_2St)正离子的吸收光谱

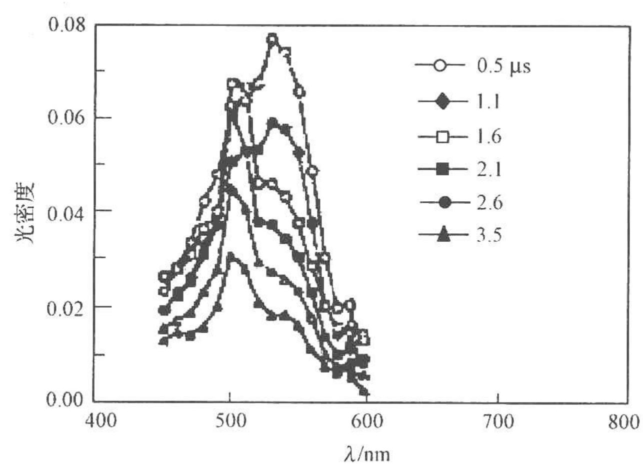


图 5.18　Z 式正离子向 E 式正离子转化的时间分辨吸收光谱

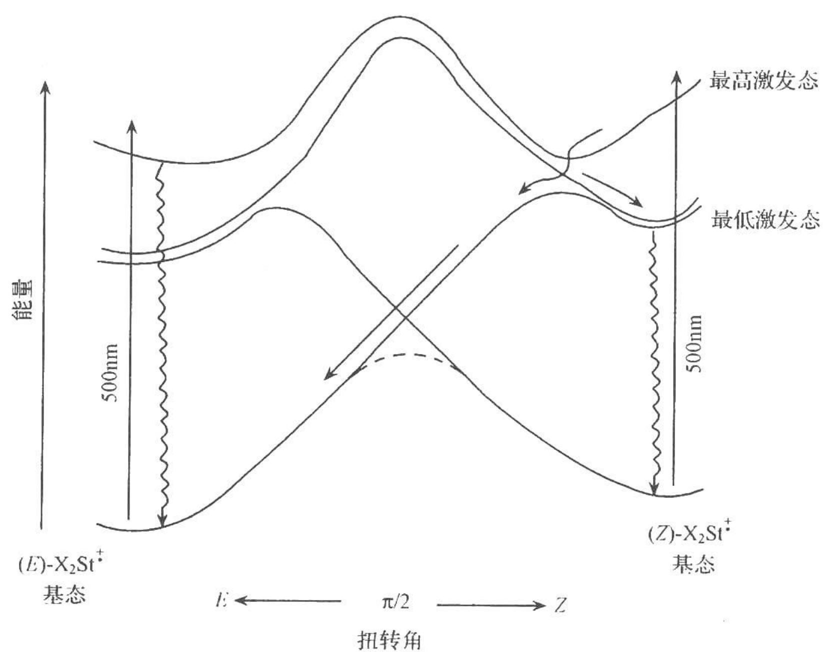
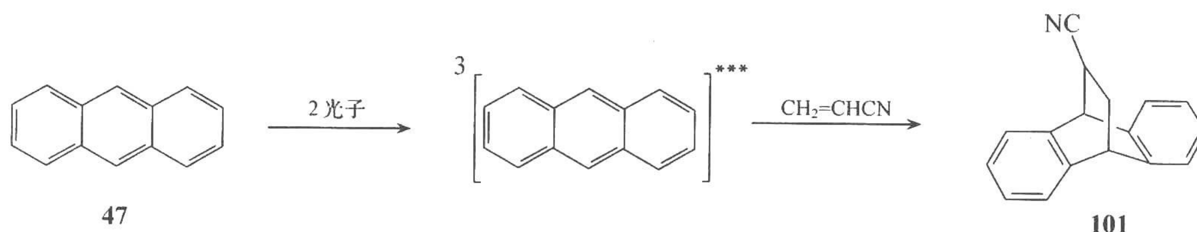


图 5.19　高级激发态单向异构化反应的势能面示意图

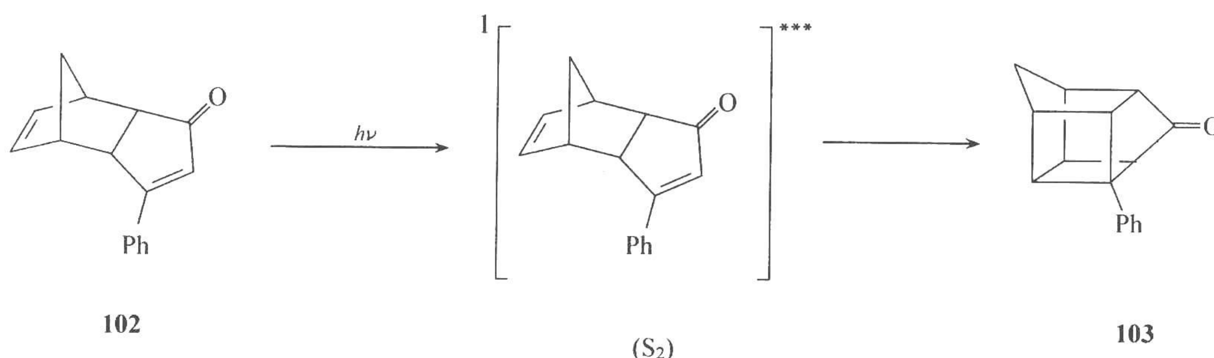
5. 环加成反应

从高级激发态通常发生的是键断裂和光电离，但储存在这些状态中的能量也可促进新键的形成。如环己烷中的芘和茈经多光子激发可从溶剂中抽氢，并形成自由基耦合产物[118]。蒽(**47**)在有丙烯腈存在时用双激光照射得到环加成反应产物 **101**：



比用单激光照射所得到的多 4 倍[86]。根据与第二个激发脉冲同时发生的三重态消耗，说明这是一个高级三重态过程。由于从蒽的高级三重态既可以发生能量转移，也可以发生电子转移，所以这个环加成反应的机制尚未完全确定。

化合物 **102** 经分子内环加成反应形成笼式产物 **103**[119]：



实验表明用不同波长的激光照射，得到的产率是不同的。当照射能量较高的 π,π^* 带时得到的主要是化合物 **103**，而照射激发能量较低的 n,π^* 带则导致三重态形成和二聚。这表明这个分子内环加成反应是通过高级单态进行的。

5.8 多光子过程理论

在本章最后，我们为关注多光子过程理论的读者给出 Lin 用微扰理论和格林函数方法所作的简要推导[120]。而关注理论应用的读者则可略过此节。

5.8.1 微扰方法

微扰方法是众所周知的，可在许多参考书中找到[121~124]。我们将首先概述与时间有关的微扰理论方法，然后说明如何将此方法应用于多光子过程。

1. 与时间有关的微扰理论

为求解与时间有关的问题，我们需要计算由微扰所引起体系随时间的演变，因此我们必须求解描述波函数 ψ 随时间变化的波动方程：

$$\hat{H}\psi = i\hbar(\partial\psi/\partial t) \tag{5-33}$$

将哈密顿算符写成：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V \tag{5-34}$$

式中，V 表示对体系的微扰；λ 是微扰参数。未扰动的本征函数 ψ_n^0 满足方程：

$$\hat{H}_0\psi_n^0 = i\hbar(\partial\psi_n^0/\partial t) \tag{5-35}$$

并有

$$\psi_n^0 = \psi_n\exp(-itE_n/\hbar) \tag{5-36}$$

式中，

$$\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n \tag{5-37}$$

为求解方程(5-33)，我们将波函数 ψ 用未扰动基组 ψ_n^0 展开：

$$\psi = \sum_n C_n(t)\psi_n^0 \tag{5-38}$$

将式(5-38)代入式(5-33)得[125]

$$i\hbar\frac{\partial C_n}{\partial t} = \lambda\sum_m C_m < \psi_n^0|V|\psi_m^0 > \tag{5-39}$$

按微扰理论的惯例，我们设：

$$C_n = C_n^{(0)} + \lambda C_n^{(1)} + \lambda^2 C_n^{(2)} + \cdots \tag{5-40}$$

将式(5-40)代入式(5-39)，并使 λ^n 对应的系数相等，则有

$$\frac{\mathrm{d}C_n^{(0)}}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{5-41}$$

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}C_n^{(1)}}{\mathrm{d}t} = \sum_m C_m^{(0)} < \psi_n^0|V|\psi_m^0 > \tag{5-42}$$

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}C_n^{(2)}}{\mathrm{d}t} = \sum_m C_m^{(1)} < \psi_n^0|V|\psi_m^0 > \tag{5-43}$$

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}C_n^{(3)}}{\mathrm{d}t} = \sum_m C_m^{(2)} < \psi_n^0|V|\psi_m^0 > \tag{5-44}$$

$$\vdots$$

方程(5-39)表明，对任一特定问题，有一组联立微分方程与其对应，对其求解可得到系数 C_n。我们从方程(5-40)～方程(5-44)可以看出，由于使用了微扰方法，这些联立方程间的偶联消除了，所以可逐个求解方程(5-41)～方程(5-44)。但正如后面我们将要看到的，用普通的微扰方法不能考虑阻尼的影响[122]。阻尼效应要用所谓的奇异微扰方法[126,127]或 5.8.2 节中所描述的格林函数方法处理。

为求解零级方程(5-41)，我们需要初始条件。设体系开始处于 k 态，则由方程(5-41)得

$$C_k^{(0)} = 1,\quad C_m^{(0)} = 0 \tag{5-45}$$

将方程(5-45)代入一级方程(5-42)后可得

$$i\hbar\left(\frac{\mathrm{d}C_n^{(1)}}{\mathrm{d}t}\right) = \langle\psi_n^0|V|\psi_k^0\rangle \tag{5-46}$$

若 V 与时间无关，则方程(5-46)可直接积分：

$$C_n^{(1)} = (V_{nk}/\hbar\omega_{nk})(1 - e^{it\omega_{nk}}) \tag{5-47}$$

式中，$\omega_{nk} = (E_n - E_k)/\hbar$。

将方程(5-47)代入方程(5-43)并积分得

$$C_n^{(2)} = \sum_m \frac{V_{nm}V_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\left(\frac{1 - e^{it\omega_{nm}}}{\hbar\omega_{nm}} - \frac{1 - e^{it\omega_{nk}}}{\hbar\omega_{nk}}\right) \tag{5-48}$$

同样，我们可以求得三级微扰系数：

$$C_n^{(3)} = \sum_l \sum_m \frac{V_{nm}V_{ml}V_{lk}}{\hbar\omega_{lk}}\left[\frac{1}{\hbar\omega_{ml}}\left(\frac{1 - e^{it\omega_{nm}}}{\hbar\omega_{nm}} - \frac{1 - e^{it\omega_{nl}}}{\hbar\omega_{nl}}\right) - \frac{1}{\hbar\omega_{mk}}\left(\frac{1 - e^{it\omega_{nm}}}{\hbar\omega_{nm}} - \frac{1 - e^{it\omega_{nk}}}{\hbar\omega_{nk}}\right)\right] \tag{5-49}$$

现在我们来推导跃迁概率的表达式。在一级近似下，对 $k \to n$ 跃迁有

$$|C_n^{(1)}|^2 = [|V_{nk}|^2/(\hbar\omega_{nk})^2](2 - 2\cos\omega_{nk}t) \tag{5-50}$$

在长时间极限($t \to \infty$)，我们可利用关系式[122]：

$$\delta(\omega_{nk}) = \frac{1}{\pi}\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\cdot\frac{1 - \cos\omega_{nk}t}{\omega_{nk}^2} \tag{5-51}$$

式中，$\delta(\omega_{nk})$是 Dirac δ 函数。式(5-50)可改写成：

$$|C_n^{(1)}|^2 = \frac{2\pi t}{\hbar^2}|V_{nk}|^2\delta(\omega_{nk}) = \frac{2\pi t}{\hbar}|V_{nk}|^2\delta(E_n - E_k) \tag{5-52}$$

于是单位时间从 $k \to n$ 的跃迁概率为

$$W_{k\to n}^{(1)} = \frac{|C_n^{(1)}|^2}{t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|C_n^{(1)}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2}|V_{nk}|^2\delta(\omega_{nk}) = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{nk}|^2\delta(E_n - E_k) \tag{5-53}$$

通常我们观测到的不是微观的跃迁概率 $W_{k\to\infty}^{(1)}$，而是所谓单能级速率常数：

$$W_k^{(1)} = \sum_n W_{k\to n}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_n |V_{nk}|^2\delta(E_n - E_k) \tag{5-54}$$

或平均速率常数：

$$W^{(1)} = \sum_k P_k W_k^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_n \sum_k P_k |V_{nk}|^2\delta(E_n - E_k) \tag{5-55}$$

式中，P_k 代表始态 k 的权因子。对热体系来说，P_k 就是玻尔兹曼因子；而对孤立体系，P_k 代表微正则分布。详细的讨论可参见有关文献[128,129]。当涉及连续态时，式(5-54)和式(5-55)中的求和应用积分代替：

$$\sum_n \to \int \rho(E)\mathrm{d}E \tag{5-56}$$

式中，$\rho(E)$表示状态密度。跃迁概率表达式(5-53)～式(5-55)常被称为费米黄金规则。

下面我们将导出二级近似下的跃迁概率表达式。在长时间极限，式(5-48)中只有第二项(即含 ω_{nk} 的项)有重要贡献：

$$|C_n^{(2)}|^2 = \frac{2 - 2\cos\omega_{nk}t}{(\hbar\omega_{nk})^2}\left|\sum_m \frac{V_{nm}V_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\right|^2 \tag{5-57}$$

由此可得

$$W_{k\to n}^{(2)} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|C_n^{(2)}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2}\left|\sum_m \frac{V_{nm}V_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\right|^2\cdot\delta(\omega_{nk}) = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\sum_m \frac{V_{nm}V_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\right|^2\delta(E_n - E_k) \tag{5-58}$$

$$W_k^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_n \left| \sum_m \frac{V_{nm}V_{mk}}{\hbar\omega_{mk}} \right|^2 \delta(E_n - E_k) \tag{5-59}$$

和

$$W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_k \sum_n P_k \left| \sum_m \frac{V_{nm}V_{mk}}{\hbar\omega_{mk}} \right|^2 \delta(E_n - E_k) \tag{5-60}$$

三级近似下的跃迁概率可类似导出：

$$|C_n^{(3)}|^2 = \frac{2-2\cos\omega_{nk}t}{(\hbar\omega_{nk})^2}\left| \sum_l \sum_m \frac{V_{nm}V_{ml}V_{lk}}{(\hbar\omega_{lk})(\hbar\omega_{mk})} \right|^2 \tag{5-61}$$

$$W_{k\to n}^{(3)} = \frac{2\pi}{\hbar}\left| \sum_l \sum_m \frac{V_{nm}V_{ml}V_{lk}}{(\hbar\omega_{lk})(\hbar\omega_{mk})} \right|^2 \delta(E_n - E_k) \tag{5-62}$$

$$W_k^{(3)} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_k \left| \sum_l \sum_m \frac{V_{nm}V_{ml}V_{lk}}{(\hbar\omega_{lk})(\hbar\omega_{mk})} \right|^2 \delta(E_n - E_k) \tag{5-63}$$

和

$$W^{(3)} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_k \sum_n P_k \left| \sum_l \sum_m \frac{V_{nm}V_{ml}V_{lk}}{(\hbar\omega_{lk})(\hbar\omega_{mk})} \right|^2 \delta(E_n - E_k) \tag{5-64}$$

虽然这些跃迁概率表达式在这里只用于分子的辐射吸收和发射，但实际它们是具有普遍意义的，可用于计算各种弛豫过程的速率常数[130,131]。

2. 分子与辐射场间的相互作用

上面我们已导出了计算速率过程的跃迁概率表达式，但当将它们应用于分子（或原子）的辐射吸收和发射时，还需要知道分子（或原子）与辐射场间的相互作用 $\boldsymbol{v}$。我们将在这里给出简要的处理，更严格的论述可参见有关专著[122~124]。

在经典哈密顿的推导中，较为方便的是利用矢势 $\boldsymbol{A}$ 和标势 $\boldsymbol{\phi}$，而不用电场 $\boldsymbol{E}$ 和磁场 $\boldsymbol{H}$。它们之间的关系是

$$\boldsymbol{H} = \nabla\times\boldsymbol{A} \tag{5-65}$$

和

$$\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t} - \nabla\boldsymbol{\phi} \tag{5-66}$$

式中，c 是光速。一个质量为 m，电荷为 e 的粒子在电磁场中以速度 $\boldsymbol{v}$ 运动，它所受到的作用力是：

$$\boldsymbol{F} = e\left[\boldsymbol{E} + \frac{1}{c(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H})}\right] \tag{5-67}$$

运动方程为

$$m\ddot{x} = m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -e\frac{\partial\boldsymbol{\phi}}{\partial x} - \frac{e}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}_x}{\partial t} + \frac{e}{c}(\dot{y}H_z - \dot{z}H_y) \tag{5-68a}$$

对 $\ddot{y}$ 和 $\ddot{z}$ 有类似的表达式。

利用式(5-65)，式(5-68a)可改写成：

$$m\ddot{x} = -e\frac{\partial\boldsymbol{\phi}}{\partial x} - \frac{e}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}_x}{\partial t} + \frac{e}{c}\left[\dot{y}\left(\frac{\partial\boldsymbol{A}_y}{\partial x} - \frac{\partial\boldsymbol{A}_x}{\partial y}\right) + \dot{z}\left(\frac{\partial\boldsymbol{A}_z}{\partial x} - \frac{\partial\boldsymbol{A}_x}{\partial z}\right)\right] \tag{5-68b}$$

不难证明，这些运动方程也可从拉格朗日量：

$$L = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + (e/c)(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A}) - e\boldsymbol{\phi} \tag{5-69}$$

和拉格朗日运动方程：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}-\frac{\partial L}{\partial x}=0 \tag{5-70}$$

导出。根据广义动量的定义：$P_i=\partial L/\partial$，我们得到：

$$p_x = m\dot{x} + (e/c)\boldsymbol{A}_x \tag{5-71}$$

p_y 和 p_z 有类似的表达式。因此体系的哈密顿函数为

$$H = p_x\dot{x} + p_y\dot{y} + p_z\dot{z} - L = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)+e\boldsymbol{\phi} \tag{5-72}$$

或用动量表示为

$$H=\frac{1}{2m}\left[\left(p_x-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}_x\right)^2+\left(p_y-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}_y\right)^2+\left(p_z-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}_z\right)^2\right]+e\boldsymbol{\phi} \tag{5-73}$$

构建量子力学哈密顿算符的方法是用 $-i\hbar(\partial/\partial q)$ 替代经典哈密顿函数中的动量 p_q（q 代表坐标 x、y 和 z）。经项的合并后，以矢量符号表达的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(-\hbar^2\ \boldsymbol{\nabla}^2+\frac{i\hbar e}{c}\ \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{A}+\frac{2i\hbar e}{c}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{\nabla}+\frac{e^2}{c^2}\mid\boldsymbol{A}\mid^2\right)+e\boldsymbol{\phi} \tag{5-74}$$

对光波来说，$\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{A}=0$ 和 $\boldsymbol{\phi}=0$。所以内势能为 u 的带电粒子体系，其哈密顿算符为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+V \tag{5-75}$$

其中

$$\hat{H}_0=-\sum_j\frac{\hbar^2}{2m_j}\boldsymbol{\nabla}_j^2+u \tag{5-76}$$

$$V=-\sum_j\frac{e_j}{m_jc}\boldsymbol{A}_j\cdot\boldsymbol{P}_j+\sum_j\frac{e_j^2}{2m_jc^2}\mid\boldsymbol{A}_j\mid^2 \tag{5-77}$$

式中：$\boldsymbol{P}_j$ 是第 j 个粒子的动量算符。

在分子与辐射场相互作用的半经典处理中，将 $\boldsymbol{A}$ 视为位置和时间的函数。例如，一个沿 z 方向传播的平面偏振波，它的偏振沿 x 方向，则有

$$\boldsymbol{A}=\hat{i}A_0\cos\omega\left(t-\frac{z}{c}\right) \tag{5-78}$$

于是伴随的电场和磁场分别为

$$\boldsymbol{E}=-(1/c)\partial\boldsymbol{A}/\partial t=\hat{i}\ \frac{\omega}{c}A_0\sin\omega\left(t-\frac{z}{c}\right) \tag{5-79}$$

和

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{A}=\hat{j}\ \frac{\omega}{c}A_0\sin\omega\left(t-\frac{z}{c}\right) \tag{5-80}$$

这说明电场与磁场相互垂直，振幅相等，并都与传播方向成直角。所以它代表以速度 c 沿 z 轴运动的平面偏振光波。在偶极近似下，式(5-78)～式(5-80)中的项 z/c 可忽略。但它在磁和四极辐射中是重要的，在处理固有旋光性时也不能忽略，这时矢势 $\boldsymbol{A}$ 必须用 z/c 的幂级数展开[125]。

在辐射问题的量子力学处理中[122～124]，将电磁场看作一个由多种模式无相互作用的谐振子组成的系综。第 k 个模式含有 n_k 个能量为 $\hbar\omega_k$，偏振矢量为 $\hat{\boldsymbol{e}}_k$，传播矢量为 $\pm\boldsymbol{k}_k$ 的光子。传播矢量的大小为

$$|\boldsymbol{k}_k| = \omega_k/c \tag{5-81}$$

并与偏振矢量垂直：

$$\hat{\boldsymbol{e}}_k \cdot \boldsymbol{k}_k = 0 \tag{5-82}$$

辐射场系综的哈密顿算符为[122~132]

$$\hat{H}_{rad} = \sum_k \hat{H}_k \tag{5-83}$$

其中

$$\hat{H}_k = 2\omega_k^2 q_k q_k^* \tag{5-84}$$

q_k 和 q_k^* 代表与时间有关的复数振子振幅。对未被扰动的场，本征函数可写成乘积形式：

$$\Psi_{rad}(q_1, q_2, \cdots) = U_{n1}(q_1)U_{n2}(q_2)\cdots \tag{5-85}$$

其中有 n_1 个频率为 ω_1，偏振矢量为 $\hat{\boldsymbol{e}}_1$ 和传播矢量为 $\pm\boldsymbol{k}_1$ 的光子。各个振子函数满足：

$$\hat{H}_k U_{nk}(q_k) = n_k \hbar\omega_k U_{nk}(q_k) \tag{5-86}$$

于是体系的总能量为

$$E_{rad} = \sum_k n_k \hbar\omega_k \tag{5-87}$$

式中求和是对系综中的所有模式进行的。辐射场的本征函数经交换任意两个坐标 q_k 和 q_l 应是对称的，因为光子遵循波色-爱因斯坦统计。函数 $U_n(q)$ 是众所周知的谐振子本征函数，具有下列性质：

$$\langle U_n | U_m \rangle = \delta_{nm} \tag{5-88}$$

$$qU_n = (n\hbar/2\omega)^{1/2} U_{n-1} \tag{5-89}$$

$$q^* U_n = [(n+1)\hbar/2\omega]^{1/2} U_{n+1} \tag{5-90}$$

方便的是利用光子的湮灭和产生算符，它们分别被定义为

$$\hat{a} = (2\omega/\hbar)^{1/2} q \tag{5-91}$$

和

$$\hat{a}^\dagger = (2\omega/\hbar)^{1/2} q^* \tag{5-92}$$

用 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^\dagger$ 表示，则有

$$\hat{a}U_n = \sqrt{n}U_{n-1} \tag{5-93}$$

$$\hat{a}^\dagger U_n = \sqrt{n+1}U_{n+1} \tag{5-94}$$

$$\hat{H}_k = \hbar\omega_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \tag{5-95}$$

电磁场的性质是用矢势 $\boldsymbol{A}$ 描述的，它满足方程[122~124,132]：

$$\nabla^2 \boldsymbol{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{A}}{\partial t^2} = 0 \tag{5-96}$$

和

$$\nabla \cdot \boldsymbol{A} = 0 \tag{5-97}$$

从 Maxwell 方程很容易得到这些结果。读者可自行证明方程(5-78)所给出的 $\boldsymbol{A}$ 的表达式满足方程(5-96)和方程(5-97) 。归一化条件是

$$\langle \boldsymbol{A}_k | \boldsymbol{A}_l \rangle = (4\pi c^2/L^3)\delta_{kl} \tag{5-98}$$

式中，L 是立方箱的长度，并有

$$\boldsymbol{A}_k = (4\pi c^2/L^3)^{1/2} \hat{\boldsymbol{e}}_k \exp(i\boldsymbol{k}_k \cdot \boldsymbol{r}) \tag{5-99}$$

和

$$\boldsymbol{A}=\sum_k(q_k\boldsymbol{A}_k+q_k^*\boldsymbol{A}_k^*)=\left(\frac{4\pi c^2}{L^3}\right)^{1/2}\sum_k\hat{\boldsymbol{e}}_k(q_k e^{i\boldsymbol{k}_k\cdot\boldsymbol{r}}+q_k^* e^{-i\boldsymbol{k}_k\cdot\boldsymbol{r}})$$
$$=\sum_k\hat{\boldsymbol{e}}_k\left(\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_k L^3}\right)^{1/2}(\hat{a}_k e^{i\boldsymbol{k}_k\cdot\boldsymbol{r}}+\hat{a}_k^{\dagger}e^{-\boldsymbol{k}_k\cdot\boldsymbol{r}}) \tag{5-100}$$

式中对辐射场中所有模式求和。分子与电磁场间的相互作用是由于矢势 $\boldsymbol{A}$ 和运动的带电粒子(电子和核)的耦合,如方程(5-77)所给出的。实际上,相互作用算符通常会作一些近似来简化,包括忽略方程(5-77)中所有与核有关的项和采用电偶极近似等。如前所述,电偶极近似要求 $|\boldsymbol{k}|\cdot|\boldsymbol{r}|$ 远小于1,以使 $\boldsymbol{A}$ 的表达式中的 $\exp(\pm i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ 可用级数:

$$\exp(\pm i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})=1+(\pm i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})+\frac{1}{2}(\pm i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})^2+\cdots \tag{5-101}$$

中的第一项近似。在此近似下,对于像拉曼散射和多光子吸收这样的非弹性过程,方程(5-77)中的 $\boldsymbol{A}^2$ 项没有贡献,这是由于分子的零级本征态集合的正交性。

将方程(5-100)代入方程(5-77)可得

$$V=-\sum_j\sum_k(\hat{\boldsymbol{e}}_k\cdot\boldsymbol{P}_j)\frac{e_j}{m_j}\left(\frac{2\pi\hbar}{\omega_k L^3}\right)^{1/2}(\hat{a}_k e^{i\boldsymbol{k}_k\cdot\boldsymbol{r}_j}+\hat{a}_k^{\dagger}e^{-i\boldsymbol{k}_k\cdot\boldsymbol{r}_j}) \tag{5-102}$$

其中 $\boldsymbol{A}^2$ 项已忽略。利用式(5-101)给出的近似,方程(5-102)可简化为

$$V=-\sum_j\sum_k(\hat{\boldsymbol{e}}_k\cdot\boldsymbol{P}_j)\frac{e_j}{m_j}\left(\frac{2\pi\hbar}{\omega_k L^3}\right)^{1/2}(\hat{a}_k+\hat{a}_k^{\dagger}) \tag{5-103}$$

这一有关 V 的方程包括来自电子和核的贡献,但实际有关核的项已完全忽略,即:

$$V=-\sum_k(\hat{\boldsymbol{e}}_k\cdot\boldsymbol{P})\frac{e}{m}\left(\frac{2\pi\hbar}{\omega_k L^3}\right)^{1/2}(\hat{a}_k+\hat{a}_k^{\dagger}) \tag{5-104}$$

式中,

$$\boldsymbol{P}=\sum_j\boldsymbol{P}_j \tag{5-105}$$

是总的电子线性动量算符,e 和 m 分别代表电子的电荷与质量。

3. 跃迁概率 I 的表达式

我们首先考虑一个光子的吸收,体系的始态 I 和终态 F 分别为

$$|I\rangle\equiv|\varepsilon_i,n_l\hbar\omega_l\rangle \tag{5-106}$$

和

$$|F\rangle\equiv|\varepsilon_f,(n_l-1)\hbar\omega_l\rangle \tag{5-107}$$

利用方程(5-104)~方程(5-107)和方程(5-53)可得

$$W_{I\to F}^{(1)}=(2\pi/\hbar)\,|V_{FI}|^2\delta(E_F-E_I)=(2\pi/\hbar^2)\,|V_{FI}|^2\delta(\omega_F-\omega_I) \tag{5-108}$$

或

$$W_{I\to F}^{(1)}=(4\pi^2e^2n_l/m^2\hbar\omega_l L^3)\,|\hat{\boldsymbol{e}}_l\cdot\boldsymbol{P}_{fi}|^2\delta(\omega_{fi}-\omega_l) \tag{5-109}$$

再利用关系式[125]:

$$\boldsymbol{P}_{fi}=(im\omega_{fi}/e)\boldsymbol{\mu}_{fi}=im\omega_{fi}\boldsymbol{R}_{fi} \tag{5-110}$$

式中,$\boldsymbol{\mu}_{fi}$ 为跃迁偶极矩,方程(5-109)变为

$$W_{I\to F}^{(1)}=(4\pi^2n_l\omega_l/\hbar L^3)\,|\hat{\boldsymbol{e}}_l\cdot\boldsymbol{\mu}_{fi}|^2\delta(\omega_{fi}-\omega_l) \tag{5-111}$$

这表示辐射场是单色和平面偏振时,分子每秒吸收一个光子的概率。我们已假定分子的能级没有线宽(无阻尼),以使仅在 $\omega_l=\omega_{fi}$(能量守恒)时,分子才能吸收一个光子,并被激

发。如 $n_l=0$,则分子未被激发,概率与 $\omega_{fi}=\omega_l$ 呈线性关系。实验所观测到的跃迁概率是 $W^{(1)}_{I\to F}$ 乘以初始分布 P_i,并对所有可能的终态求和:

$$W^{(1)}=\frac{4\pi^2 n_l\omega_l}{\hbar L^3}\sum_i\sum_f \boldsymbol{P}_i\,|\,\hat{\boldsymbol{e}}_l\cdot\boldsymbol{\mu}_{fi}\,|^2\delta(\omega_{fi}-\omega_l) \tag{5-112}$$

当光强度用总光子数 n_lc/L^3 度量时,相应的吸收系数为

$$k^{(1)}_{abs}=\frac{4\pi^2\omega_l}{\hbar c}\sum_i\sum_f \boldsymbol{P}_i\,|\,\hat{\boldsymbol{e}}_l\cdot\boldsymbol{\mu}_{fi}\,|^2\delta(\omega_{fi}-\omega_l) \tag{5-113}$$

如分子随机取向,则方程(5-113)应对分子取向求平均,得到

$$k^{(1)}_{abs}=\frac{4\pi^2\omega_l}{3\hbar c}\sum_i\sum_f \boldsymbol{P}_i\,|\,\boldsymbol{\mu}_{fi}\,|^2\delta(\omega_{fi}-\omega_l) \tag{5-114}$$

式中已利用了关系式 $\langle|\hat{\boldsymbol{e}}_l\cdot\boldsymbol{\mu}_{fi}|^2\rangle_{av}=\frac{1}{3}|\boldsymbol{\mu}_{fi}|^2$。

单光子发射可类似处理,这时的始态和终态分别为

$$|\,I\rangle\equiv|\,\varepsilon_i,n_l\hbar\omega_l\rangle \tag{5-106}$$

和

$$|\,F\rangle\equiv|\,\varepsilon_f,(n_l+1)\hbar\omega_l\rangle \tag{5-115}$$

将式(5-106)和式(5-115)代入式(5-108)或式(5-53),得

$$W^{(1)}_{I\to F}=\frac{4\pi^2e^2(n_l+1)}{m^2\hbar\omega_lL^3}\,|\,\hat{\boldsymbol{e}}_l\cdot\boldsymbol{P}_{fi}\,|^2\delta(\omega_{if}-\omega_l) \tag{5-116}$$

式中,n_l 项代表诱导发射。对自发发射,我们可设 $n_l=0$。因为在所有方向和对所有偏振都可发射,所以必须对所有模式和偏振求和:

$$W^{(1)}_{I\to F}=\sum_l\frac{4\pi^2e^2}{m^2\hbar\omega_lL^3}\,|\,\hat{\boldsymbol{e}}_l\cdot\boldsymbol{P}_{fi}\,|^2\delta(\omega_{if}-\omega_l) \tag{5-117}$$

或

$$W^{(1)}_{I\to F}=\sum_l\frac{4\pi^2\omega_l}{\hbar L^3}\,|\,\hat{\boldsymbol{e}}_l\cdot\boldsymbol{\mu}_{fi}\,|^2\delta(\omega_{if}-\omega_l) \tag{5-118}$$

再利用关系式[120]:

$$\sum_l\to\sum_{k_l}\to\frac{L^3}{8\pi^3c^3}\int_0^\infty d\omega_k\omega_k^2\int_{\Omega_k}d\Omega_k \tag{5-119}$$

方程 (5-118)变为

$$W^{(1)}_{I\to F}=(4\omega_{if}^3/3\hbar c^3)\,|\,\boldsymbol{\mu}_{fi}\,|^2 \tag{5-120}$$

为能从式(5-120)得到观测的辐射速率常数,我们需要将式(5-120)乘以初始分布,并对所有终态求和:

$$W^{(1)}=\sum_i\sum_f\frac{4\omega_{if}^3}{3\hbar c^3}P_i\,|\,\boldsymbol{\mu}_{fi}\,|^2 \tag{5-121}$$

在兼有诱导(或激励的)发射和自发发射的一般情况中,对每个偏振,$\omega_l=\omega_{if}$,我们有

$$W^{(1)}_{I\to F}=\sum_l\frac{4\pi^2\omega_l}{\hbar L^3}(n_l+1)\,|\,\hat{\boldsymbol{e}}_l\cdot\boldsymbol{\mu}_{fi}\,|^2\delta(\omega_{if}-\omega_l)=\frac{4\pi^2\omega_l}{\hbar c}\,|\,\hat{\boldsymbol{e}}_l\cdot\boldsymbol{\mu}_{fi}\,|^2\left(I(\omega_l)+\frac{\omega_l^2}{2\pi^2c^2}\right) \tag{5-122}$$

其中已利用式(5-119)和下列关系式:

$$I(\omega_l)=\frac{\omega_l^2}{8\pi^3c^2}\int_{\Omega_k}d\Omega_k n(\omega_l) \tag{5-123}$$

式中,$I(\omega_l)$代表强度分布。以光子数为单位的总强度是

$$I_{tot} = \int_0^\infty d\omega_l \dot{I}(\omega_l) \tag{5-124}$$

在式(5-122)中,含 $I(\omega_l)$的项代表激励发射的跃迁概率。

以上所给出的以及下面将要给出的分子的辐射吸收和发射理论中,我们假定分子的能级是无限尖的(即 δ 函数)。而我们从实验知晓,实际观测到的吸收谱和发射谱都是有线宽的,这就是所谓的阻尼效应。我们将在用格林函数方法推导吸收和发射的跃迁概率时考虑。

4. 跃迁概率Ⅱ的表达式

上面我们已导出了单光子吸收和发射过程的跃迁概率表达式,现在我们来考虑多光子过程。首先讨论双光子过程,为此我们要利用方程(5-58)。对双光子吸收,体系的始态和终态分别为

$$|I\rangle \equiv |\varepsilon_i, n_l\hbar\omega_l, n_{l'}\hbar\omega_{l'}\rangle \tag{5-125}$$

和

$$|F\rangle \equiv |\varepsilon_f, (n_l - 1)\hbar\omega_l, (n_{l'} - 1)\hbar\omega_{l'}\rangle \tag{5-126}$$

有两种可能的中间态:

$$|M\rangle \equiv |\varepsilon_m, (n_l - 1)\hbar\omega_l, n_{l'}\hbar\omega_{l'}\rangle \tag{5-127}$$

和

$$|M\rangle \equiv |\varepsilon_{m'}, n_l\hbar\omega_l, (n_{l'} - 1)\hbar\omega_{l'}\rangle \tag{5-128}$$

将式(5-126)~式(5-128)代入式(5-58),并利用式(5-104)可得

$$\begin{aligned} W_{I\to F}^{(2)} &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|\sum_M \frac{V_{FM}V_{MI}}{E_M - E_I}\right|^2 \delta(E_F - E_I) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2}\left(\frac{2\pi e^2}{m^2 L^3}\right)^2 \frac{n_l n_{l'}}{\omega_l \omega_{l'}} |M_{fi}^{(2)}(\omega_l, \omega_{l'})|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega_l - \omega_{l'}) \end{aligned} \tag{5-129}$$

或

$$W_{I\to F}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\left(\frac{2\pi e^2}{m^2 L^3}\right)^2 \sum_l \sum_{l'} \frac{n_l n_{l'}}{\omega_l \omega_{l'}} |M_{fi}^{(2)}(\omega_l, \omega_{l'})|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega_l - \omega_{l'}) \tag{5-130}$$

式中,

$$M_{fi}^{(2)}(\omega_l, \omega_{l'}) = \sum_m \left(\frac{(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{P}_{mi})}{\omega_{mi} - \omega_l} + \frac{(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{mi})}{\omega_{mi} - \omega_{l'}}\right) \tag{5-131}$$

并有 $\omega_{fi} = \omega_l + \omega_{l'} = \omega_{fm} + \omega_{mi}$。我们还可以利用式(5-110)来表示 $M_{fi}^{(2)}(\omega_l, \omega_{l'})$:

$$M_{fi}^{(2)}(\omega_l, \omega_{l'}) = \frac{im}{e}\sum_m \left(\frac{\omega_{mi}(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{\mu}_{mi})}{\omega_{mi} - \omega_l} + \frac{\omega_{fm}(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{\mu}_{fm})(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{mi})}{\omega_l - \omega_{fm}}\right) \tag{5-132}$$

或

$$\begin{aligned} M_{fi}^{(2)}(\omega_l, \omega_{l'}) = \frac{im}{e}\sum_m \Big[&(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{\mu}_{mi}) - (\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{\mu}_{fm})(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{mi}) \\ &+ \omega_l\left(\frac{(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{\mu}_{mi})}{\omega_{mi} - \omega_l} + \frac{(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{\mu}_{fm})(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{mi})}{\omega_l - \omega_{fm}}\right)\Big] \end{aligned} \tag{5-133}$$

很容易证明方程(5-133)右边的前两项在利用封闭性关系后互相抵消,于是有

$$M_{fi}^{(2)}(\omega_l, \omega_{l'}) = \frac{im\omega_l}{e}\sum_m \left[\frac{(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{\mu}_{mi})}{\omega_{mi} - \omega_l} + \frac{(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{\mu}_{fm})(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{mi})}{\omega_l - \omega_{fm}}\right] \tag{5-134}$$

重复这一过程,我们得到:

$$M_{fi}^{(2)}(\omega_l, \omega_{l'}) = \omega_l \omega_{l'}\left(\frac{im}{e}\right)^2 \sum_m \left[\frac{(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{\mu}_{fm})(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{\mu}_{mi})}{\omega_{mi} - \omega_l} + \frac{(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{\mu}_{fm})(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{\mu}_{mi})}{\omega_l - \omega_{fm}}\right]$$

$$= \omega_l \omega_{l'} (im)^2 S_{fi}(\omega_l, \omega_{l'}) \tag{5-135}$$

式中，

$$S_{fi}(\omega_l, \omega_{l'}) = \sum_m \left[\frac{(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{R}_{fm})(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{R}_{mi})}{\omega_{mi} - \omega_l} + \frac{(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{R}_{fm})(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{R}_{mi})}{\omega_l - \omega_{fm}} \right] \tag{5-136}$$

将式(5-135)代入式(5-130)可得

$$W_{I\to F}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{2\pi e^2}{L^3} \right)^2 \sum_l \sum_{l'} (n_l \omega_l)(n_{l'} \omega_{l'}) \mid S_{fi}(\omega_l, \omega_{l'}) \mid^2 \delta(\omega_{fi} - \omega_l - \omega_{l'}) \tag{5-137}$$

再利用式(5-119)和式(5-123)、式(5-137)可写成：

$$W_{I\to F}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{2\pi e^2}{c} \right)^2 \int_0^\infty \mathrm{d}\omega_l \omega_l I_1(\omega_l) \times \int_0^\infty \mathrm{d}\omega_{l'} \omega_{l'} I_2(\omega_{l'}) \times \mid S_{fi}(\omega_l, \omega_{l'}) \mid^2 \delta(\omega_{fi} - \omega_l - \omega_{l'}) \tag{5-138}$$

或

$$W_{i\to f}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{2\pi e^2}{c} \right)^2 \int_0^\infty \mathrm{d}\omega_l \omega_l \omega_{l'} I_1(\omega_l) I_2(\omega_{l'}) \mid S_{fi}(\omega_l, \omega_{l'}) \mid^2 \tag{5-139}$$

式中，$\omega_{l'} = \omega_{fi} - \omega_l$。依据入射光强的光谱分布 $I_1(\omega_l)$ 和 $I_2(\omega_{l'})$，式(5-139)中的积分可得到简化。

两个等同光子的吸收正是式(5-139)所给出的 $W_{I\to F}^{(2)}$ 的一个特例。

下面我们再来考虑三个光子的吸收问题，这时的始态和终态分别为

$$\mid I \rangle \equiv \mid \varepsilon_i, n_l \hbar\omega_l, n_{l'} \hbar\omega_{l'}, n_{l''} \hbar\omega_{l''}, \rangle \tag{5-140}$$

和

$$\mid F \rangle \equiv \mid \varepsilon_f, (n_l - 1)\hbar\omega_l, (n_{l'} - 1)\hbar\omega_{l'}, (n_{l''} - 1)\hbar\omega_{l''} \rangle \tag{5-141}$$

再利用式(5-62)，可得

$$W_{I\to F}^{(3)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_M \sum_K \frac{V_{FM} V_{MK} V_{KI}}{\hbar^2 \omega_{KI} \omega_{MI}} \right|^2 \delta(E_F - E_I) \tag{5-142}$$

或

$$W_{I\to F}^{(3)} = \frac{2\pi}{\hbar^3} \left(\frac{2e^2}{m^2 L^3} \right)^3 \frac{n_l n_{l'} n_{l''}}{\omega_l \omega_{l'} \omega_{l''}} \mid \boldsymbol{M}_{fi}^{(3)}(\omega_l, \omega_{l'}, \omega_{l''}) \mid^2 \times \delta(\omega_{fi} - \omega_l - \omega_{l'} - \omega_{l''}) \tag{5-143}$$

式中，

$$\begin{aligned} \boldsymbol{M}_{fi}^{(3)}(\omega_l, \omega_{l'}, \omega_{l''}) = \sum_k \sum_m \Bigg[& \frac{(\hat{e}_{l''} \cdot \boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{mk})(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{P}_{ki})}{(\omega_{ki} - \omega_l)(\omega_{mi} - \omega_l - \omega_{l'})} + \frac{(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_{l''} \cdot \boldsymbol{P}_{mk})(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{P}_{ki})}{(\omega_{ki} - \omega_l)(\omega_{mi} - \omega_l - \omega_{l''})} \\ & + \frac{(\hat{e}_{l''} \cdot \boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{P}_{mk})(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{ki})}{(\omega_{ki} - \omega_{l'})(\omega_{mi} - \omega_l - \omega_{l'})} + \frac{(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_{l''} \cdot \boldsymbol{P}_{mk})(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{ki})}{(\omega_{ki} - \omega_{l'})(\omega_{mi} - \omega_{l'} - \omega_{l''})} \\ & + \frac{(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{P}_{mk})(\hat{e}_{l''} \cdot \boldsymbol{P}_{ki})}{(\omega_{ki} - \omega_{l''})(\omega_{mi} - \omega_{l''} - \omega_l)} + \frac{(\hat{e}_l \cdot \boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_{l'} \cdot \boldsymbol{P}_{mk})(\hat{e}_{l''} \cdot \boldsymbol{P}_{ki})}{(\omega_{ki} - \omega_{l''})(\omega_{mi} - \omega_{l'} - \omega_{l''})} \Bigg] \end{aligned} \tag{5-144}$$

从式(5-142)到式(5-143)的推导过程与双光子吸收中的类似，这里不再细述。

由式(5-143)，可得

$$W_{I\to F}^{(3)} = \frac{2\pi}{\hbar^3} \left(\frac{2\pi e^2}{m^2 L^3} \right)^3 \sum_l \sum_{l'} \sum_{l''} \frac{n_l n_{l'} n_{l''}}{\omega_l \omega_{l'} \omega_{l''}} \mid \boldsymbol{M}_{fi}^{(3)}(\omega_l, \omega_{l'}, \omega_{l''}) \mid^2 \times \delta(\omega_{fi} - \omega_l - \omega_{l'} - \omega_{l''}) \tag{5-145}$$

或

$$W_{\mathrm{I}\to\mathrm{F}}^{(3)} = \frac{2\pi}{\hbar^3}\left(\frac{2\pi e^2}{m^2 c}\right)^3 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty d\omega_l d\omega_{l'} d\omega_{l''} \times \frac{I_1(\omega_l) I_2(\omega_{l'}) I_3(\omega_{l''})}{\omega_l \omega_{l'} \omega_{l''}}$$
$$\times \left| \boldsymbol{M}_{\mathrm{fi}}^{(3)}(\omega_l, \omega_{l'}, \omega_{l''}) \right|^2 \delta(\omega_{\mathrm{fi}} - \omega_l - \omega_{l'} - \omega_{l''}) \quad (5\text{-}146)$$

并注意：

$$\omega_{\mathrm{fi}} = \omega_l + \omega_{l'} + \omega_{l''} = \omega_{\mathrm{fm}} + \omega_{\mathrm{mi}} \quad (5\text{-}147)$$

或

$$\omega_l - \omega_{\mathrm{fm}} = \omega_{\mathrm{mi}} - \omega_{l'} - \omega_{l''} \quad (5\text{-}148)$$

应该指出的是多光子吸收的跃迁概率也可用半经典辐射理论导出[133]。

5.8.2 格林函数方法

格林函数[或预解算符(solvent operator)]方法已成功用于多个领域[134~136]。Schönberg[137,138]首先作了数学上的探索，Messiah[139]研究了格林函数在原子和分子物理学中的应用，而在量子力学中的应用则是由 Goldberger 和 Watson[136]作出的。以下正是在他们所作的开拓性工作的基础上，给出基于格林函数方法的多光子过程问题的系统阐述，这也与 Heitler 的阻尼理论[122]有点关系，该理论已被 Lambropoulos[140]用于处理原子的双光子电离中的近共振效应。

1. 格林函数的定义

我们考虑一个量子力学体系，它的哈密顿可写成：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V \quad (5\text{-}149)$$

式中，$\hat{H}_0$ 代表其未扰动部分，并假定它的本征函数是已知的；V 表示扰动部分。设$|a\rangle$，$|b\rangle$，$|c\rangle\cdots$，是具有相应能量为 $E_a^0, E_b^0, E_c^0\cdots$，的本征态。对应哈密顿 $\hat{H}$ 的格林函数算符定义为[136]

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{(z - \hat{H})} \quad (5\text{-}150)$$

在$|a\rangle$，$|b\rangle$，$|c\rangle\cdots$的表象中有

$$\langle a' \mid \hat{G}(z) \mid a \rangle = \sum_\lambda \left\langle a' \left| \frac{1}{z - \hat{H}} \right| \lambda \right\rangle \langle \lambda \mid a \rangle = \sum_\lambda \frac{\langle a' \mid \lambda \rangle \langle \lambda \mid a \rangle}{z - E_\lambda} \quad (5\text{-}151)$$

式中，$|\lambda\rangle$和 E_λ 分别代表 $\hat{H}$ 的本征函数和本征值：

$$\hat{H} \mid \lambda \rangle = E_\lambda \mid \lambda \rangle \quad (5\text{-}152)$$

为说明格林函数方法的应用，我们首先考虑定态问题。在这种情况下，我们关注的是方程(5-152)的求解。求方程(5-152)中的 E_λ 等价于求 $\hat{G}(z)$的矩阵元在 $z = E_\lambda$ 处的极点。换言之，我们需要对本征值 $z = E_\lambda$ 求解代数方程：

$$[\langle a' \mid \hat{G}(z) \mid a \rangle]^{-1} = 0 \quad (5\text{-}153)$$

为此可利用 $\hat{G}(z)$的矩阵对角元，即若：

$$G_{aa}(z) = \langle a \mid \hat{G}(z) \mid a \rangle \quad (5\text{-}154)$$

则我们只需求解方程$[G_{aa}(z)]^{-1} = 0$。为计算 $G_{aa}(z)$，我们将式(5-150)改写成：

$$(z - \hat{H}_0)\hat{G} = 1 + V\hat{G} \quad (5\text{-}155)$$

下一步要引进一个新算符 $\hat{F}(z)$：

$$\langle a' \mid \hat{G}(z) \mid a \rangle \equiv \langle a' \mid \hat{F}(z) \mid a \rangle G_{aa}(z) \tag{5-156a}$$

或

$$\hat{G} = \hat{F}\hat{g} \tag{5-156b}$$

$$\langle a' \mid \hat{g} \mid a \rangle = \delta_{a'a} G_{aa}(z) = \delta_{a'a} g_{aa}(z) \tag{5-157}$$

由此可得

$$\langle a \mid \hat{F} \mid a \rangle = 1 \tag{5-158}$$

将式(5-156b)代入式(5-155)得

$$(z - \hat{H}_0)\hat{F}\hat{g} = 1 + V\hat{F}\hat{g} \tag{5-159}$$

和

$$\begin{aligned}\langle a \mid (z - \hat{H}_0)\hat{F}\hat{g} \mid a \rangle &= (z - E_a^0)\langle a \mid \hat{F}\hat{g} \mid a \rangle \\ &= (z - E_a^0) G_{aa} = 1 + \langle a \mid \hat{F}\hat{g} \mid a \rangle \\ &= 1 + R_a G_{aa}\end{aligned} \tag{5-160}$$

式中

$$R_a = \langle a \mid V\hat{F} \mid a \rangle = R_{aa} \tag{5-161}$$

或

$$\hat{R} = V\hat{F} \tag{5-162}$$

这里的 $\hat{R}$ 常被称之为能级位移算符(level-shift operator)。

从方程(5-160)，我们可解出 G_{aa}：

$$G_{aa}(z) = [z - E_a^0 - R_{aa}(z)]^{-1} \tag{5-163}$$

根据方程(5-153)，$\hat{H}$ 的本征值就是代数方程：

$$E_\lambda = E_a^0 + R_{aa}(E_\lambda) \tag{5-164}$$

的解。为确定能级位移 R_a，我们必须先从式(5-159)计算 $\hat{F}$。式(5-159)可写成为

$$(z - \hat{H}_0 - \hat{O})\hat{F}\hat{g} = 1 + (V - \hat{O})\hat{F}\hat{g} \tag{5-165}$$

或

$$\hat{F} = \frac{1}{z - \hat{H}_0 - \hat{O}} \frac{1}{\hat{g}} + \frac{1}{z - \hat{H}_0 - \hat{O}}(V - \hat{O})\hat{F} \tag{5-166}$$

式中，$\hat{O}$ 是一任意算符，注意：

$$\hat{F} \mid a \rangle = \frac{1}{z - \hat{H}_0 - \hat{O}}(z - \hat{H}_0 - R_a) \mid a \rangle + \frac{1}{z - \hat{H}_0 - \hat{O}}(V - \hat{O})\hat{F} \mid a \rangle \tag{5-167}$$

为说明方程(5-167)的应用，我们首先选取：

$$\hat{O} = R_a \hat{P}_a \tag{5-168}$$

式中，$\hat{P}_a$ 代表投影算符：

$$\hat{P}_a = \mid a \rangle\langle a \mid$$

将式(5-168)代入式(5-167)得

$$\hat{F} \mid a \rangle = \mid a \rangle + \frac{1}{z - \hat{H}_0 - R_a\hat{P}_a}(V - R_a\hat{P}_a)\hat{F} \mid a \rangle \tag{5-169}$$

利用关系式：

$$\langle a \mid (V - R_a\hat{P}_a)\hat{F} \mid a\rangle = 0$$
$$\hat{P}_a(1-\hat{P}_a) = 0 \tag{5-170}$$

方程(5-169)变为

$$\begin{aligned}\hat{F}\mid a\rangle &= \mid a\rangle + \frac{1}{z-\hat{H}_0-R_a\hat{P}_a}(1-\hat{P}_a)(V-R_a\hat{P}_a)\hat{F}\mid a\rangle \\ &= \mid a\rangle + \frac{1}{z-\hat{H}_0}(1-\hat{P}_a)V\hat{F}\mid a\rangle\end{aligned} \tag{5-171}$$

由方程(5-171),我们可计算能级位移算符 $\hat{R}$:

$$\hat{R} = V + V\frac{1}{z-\hat{H}_0}(1-\hat{P}_a)V\hat{F} = V + V\frac{1}{z-\hat{H}_0}(1-\hat{P}_a)\hat{R} \tag{5-172}$$

方程(5-172)是一个 $\hat{R}$ 的积分方程。如我们用迭代法可求得

$$\hat{R} = V + V\frac{1}{z-\hat{H}_0}(1-\hat{P}_a)V + V\frac{1}{z-\hat{H}_0}(1-\hat{P}_a)V\times\frac{1}{z-\hat{H}_0}(1-\hat{P}_a)V + \cdots \tag{5-173}$$

和

$$R_a(z) = \langle a \mid V \mid a\rangle + \sum_{a'}^{a'\neq a}\frac{\mid\langle a \mid V \mid a'\rangle\mid^2}{z-E_{a'}^0} + \cdots \tag{5-174}$$

将式(5-174)代入式(5-164)得

$$E_\lambda = E_a^0 + \langle a \mid V \mid a\rangle + \sum_{a'}^{a'\neq a}\frac{\mid\langle a \mid V \mid a'\rangle\mid^2}{E_\lambda - E_{a'}} + \cdots \tag{5-175}$$

这就是计算 E_λ 的 Wigner-Brillouin 微扰方法。

2. 在多光子过程中的应用

上面我们说明了如何将格林函数方法应用于与时间无关的问题。以下我们将讨论格林函数方法在与时间有关的现象中的应用,特别是多光子吸收(MPA)和电离(MPI)。我们再将总哈密顿写成:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V \tag{5-176}$$

和

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_m + \hat{H}_r \tag{5-177}$$

式中,$\hat{H}_m$ 是自由分子的哈密顿;$\hat{H}_r$ 是自由辐射场的哈密顿;V 为分子与辐射场间的相互作用。中心问题是解时间相关的薛定谔方程:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar(\partial\Psi/\partial t) \tag{5-178}$$

对方程(5-178)用 Laplace 变换得

$$\hat{H}\Psi(p) = i\hbar p\Psi(p) - i\hbar \mid a\rangle \tag{5-179}$$

这里假定体系在 $t=0$ 时处于 $\hat{H}_0$ 的一个本征态,即 $\Psi(t=0)\equiv|a\rangle$,$\Psi(p)$代表 $\Psi(t)$的 Laplace 变换:

$$\Psi(p) = \int_0^\infty e^{-pt}\Psi(t)\,dt \tag{5-180}$$

方程(5-179)可写成:

$$\Psi(p)=\frac{1}{p+(i\hat{H}/\hbar)}\mid a\rangle \tag{5-181}$$

式(5-181)的逆变换糙出 $\Psi(t)$ 为

$$\Psi(t)=\frac{1}{2\pi i}\int_{c_1}\mathrm{d}p\mathrm{e}^{pt}\frac{1}{p+(i\hat{H}/\hbar)}\mid a\rangle=\hat{U}(t)\mid a\rangle \tag{5-182}$$

式中，c_1 代表常规的 Laplace 变换周线[136]。我们做一个积分变量变换：$p=-iz$，则方程(5-182)变为

$$\Psi(t)=\frac{1}{2\pi i}\int_{c_2}\mathrm{d}z\mathrm{e}^{-izt}\hat{G}(z)\mid a\rangle \tag{5-183}$$

式中，$\hat{G}(z)$ 代表上一小节中定义的格林函数算符。波函数 $\Psi(t)$ 包含了体系在 $t>0$ 时的全部描述。例如，我们关注跃迁 $a\rightarrow f$，则由方程(5-183)可知，需要计算 $G_{fa}(z)$。我们从

$$\hat{H}\Psi=i\hbar(\partial\Psi/\partial t) \tag{5-184}$$

出发，则有

$$\Psi(t)=\frac{1}{2\pi i}\int_{c_1}\mathrm{d}p\mathrm{e}^{pt}\frac{1}{p+(i\hat{H}/\hbar)}\mid a\rangle \tag{5-185}$$

用 $p=-iE/\hbar$ 代替，可得

$$\Psi(t)=\frac{1}{2\pi i}\int_{c}\mathrm{d}E\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}\frac{1}{E-\hat{H}}\mid a\rangle=\frac{1}{2\pi i}\int_{c}\mathrm{d}E\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}\hat{G}(E)\mid a\rangle=\hat{U}(t)\mid a\rangle \tag{5-186}$$

在这种情况下，对跃迁 $a\rightarrow f$，我们需要计算 $G_{fa}(E)$ 或 $U_{fa}(t)$。上述结果将应用于 MPA 过程。

分子和辐射场所组成的总体系的状态假定由始态 $|I\rangle\equiv|\{\varepsilon_i\};\{n_i\hbar\omega_i\}\rangle$，中间态 $|A\rangle\equiv|\{\varepsilon_a\};\{n_a\hbar\omega_a\}\rangle$ 和终态 $|F\rangle\equiv|\{\varepsilon_f\};\{n_f\hbar\omega_f\}\rangle$ 组成，这里 $\{\varepsilon_i\}$、$\{\varepsilon_a\}$ 和 $\{\varepsilon_f\}$ 分别表示分子的始态、中间态和终态中的多重度，$n_i\hbar\omega_i$ 是光子的能量。体系的总哈密顿为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+V \tag{5-187}$$

$$\hat{H}_0=\hat{H}_m+\hat{H}_r \tag{5-188}$$

和

$$V=V_{nd}+V_{mr} \tag{5-189}$$

式中，$\hat{H}_m$ 是分子的绝热哈密顿；$\hat{H}_r$ 是自由电磁场的哈密顿；V_{nd} 是核动能算符的非对角部分[141]；V_{mr} 是分子-辐射相互作用。

零阶基组满足方程：

$$\hat{H}_0\mid I\rangle=(\hat{H}_m^0+\hat{H}_r)\mid I\rangle=E_I^0\mid I\rangle \tag{5-190}$$

式中，E_I^0 是始态的零阶能量，并有 $E_I=\varepsilon_i+\sum_i n_i\hbar\omega_i$。从始态到终态的跃迁振幅 $U_{FI}(t)$ 用与时间无关的格林函数表示为[136]

$$U_{FI}(t)=\left\langle F\left|\exp\left(-\frac{it\hat{H}}{\hbar}\right)\right|I\right\rangle=\frac{1}{2\pi i}\int\mathrm{d}E\exp(-iEt/\hbar)G_{FI}(E) \tag{5-191}$$

式中，G_{FI} 是由方程：

$$(E-\hat{H})\hat{G}(E)=1 \tag{5-192}$$

定义的格林函数的矩阵元，它是用 Dyson 方程[142]：

$$\hat{G}(E)=\hat{G}^0(E)+\hat{G}^0(E)V\hat{G}(E) \tag{5-193}$$

计算的。式中零阶格林函数 $\hat{G}^0(E)$定义为

$$(E - \hat{H}_0 + i\eta)\hat{G}^0(E) = 1 \tag{5-194}$$

和 $\eta \to 0^+$。

$\hat{G}(E)$的矩阵元方程为[142]

$$G_{\mathrm{FI}} = \sum_{\mathrm{A}} G^0_{\mathrm{FF}} V_{\mathrm{FA}} G_{\mathrm{AI}} \tag{5-195}$$

$$G_{\mathrm{AI}} = \sum_{\mathrm{B}} G^0_{\mathrm{AA}} V_{\mathrm{AB}} G_{\mathrm{BI}} = G^0_{\mathrm{AA}} V_{\mathrm{AI}} G_{\mathrm{II}} + \sum_{\mathrm{B}}^{\mathrm{B}\neq\mathrm{I}} G^0_{\mathrm{AA}} V_{\mathrm{AB}} G_{\mathrm{BI}} \tag{5-196}$$

$$G_{\mathrm{II}} = G^0_{\mathrm{II}} + \sum_{A} G^0_{\mathrm{II}} V_{\mathrm{IA}} G_{\mathrm{AI}} \tag{5-197}$$

式(5-195)～式(5-197)中的求和是对分子振动态和辐射场两者进行的。将式(5-195)和式(5-197)代入式(5-196)得

$$(E - E^0_{\mathrm{A}} - \Lambda_{\mathrm{AA}})G_{\mathrm{AI}} = V_{\mathrm{AI}} G^0_{\mathrm{II}} + \sum_{\mathrm{A}'}^{\mathrm{A}'\neq\mathrm{A}} \Lambda_{\mathrm{AA}'} G_{\mathrm{A}'\mathrm{I}} \tag{5-198}$$

其中

$$\Lambda_{\mathrm{AA}'} = \sum_{\mathrm{B}} V_{\mathrm{AB}} G^0_{\mathrm{BB}} V_{\mathrm{BA}'} \tag{5-199}$$

$$\Lambda_{\mathrm{AA}} = \sum_{\mathrm{B}} |V_{\mathrm{AB}}|^2 G^0_{\mathrm{BB}} \tag{5-200}$$

G_{AI}的形式解为

$$G_{\mathrm{AI}} = \frac{G^0_{\mathrm{II}}}{E - E^0_{\mathrm{A}} - \Lambda_{\mathrm{AA}}}\left(V_{\mathrm{AI}} + \sum_{\mathrm{A}'}^{\mathrm{A}'\neq\mathrm{A}} \frac{\Lambda_{\mathrm{AA}'} V_{\mathrm{A}'\mathrm{I}}}{E - E^0_{\mathrm{A}'} - \Lambda_{\mathrm{A}'\mathrm{A}'}} + \sum_{\mathrm{A}'}^{\mathrm{A}'\neq\mathrm{A}} \sum_{\mathrm{A}''}^{\mathrm{A}''\neq\mathrm{A}'} \frac{\Lambda_{\mathrm{AA}'}\Lambda_{\mathrm{A}'\mathrm{A}''} V_{\mathrm{A}''I}}{(E - E^0_{\mathrm{A}'} - \Lambda_{\mathrm{A}'\mathrm{A}'})(E - E^0_{\mathrm{A}''} - \Lambda_{\mathrm{A}''\mathrm{A}''})} + \cdots\right) \tag{5-201}$$

如只考虑式(5-201)中的最低阶的项，则有

$$G_{\mathrm{AI}} = G^0_{\mathrm{II}} V_{\mathrm{AI}} / (E - E^0_{\mathrm{A}} - \Lambda_{\mathrm{AA}}) \tag{5-202}$$

将式(5-202)代入式(5-195)得

$$G_{\mathrm{FI}} = \sum_{\mathrm{A}} \frac{G^0_{\mathrm{FF}} V_{\mathrm{FA}} V_{\mathrm{AI}} G^0_{\mathrm{II}}}{(E - E^0_{\mathrm{A}} - \Lambda_{\mathrm{AA}})} \tag{5-203}$$

式中，对角的本征能量 Λ_{AA}可表示为[140,142]

$$\Lambda_{\mathrm{AA}} = D_{\mathrm{A}} - \frac{1}{2} i\Gamma_{\mathrm{A}} \tag{5-204}$$

式中，能级位移 D_{A} 和衰减谱宽 Γ_{A} 可分别表示为

$$D_{\mathrm{A}} = P\sum_{\mathrm{B}} \frac{|\langle B | V | A\rangle|^2}{E - E^0_{\mathrm{B}}} \tag{5-205}$$

和

$$\Gamma_{\mathrm{A}} = 2\pi \sum_{B} |\langle B | V | A\rangle|^2 \delta(E - E^0_{\mathrm{B}}) \tag{5-206}$$

在式(5-205)中，P 表示主部(principal part)。

将式(5-204)和式(5-203)代入式(5-191)，跃迁振幅可表示为

$$U_{\mathrm{FI}}(t) = \sum_{\mathrm{A}} V_{\mathrm{FA}} V_{\mathrm{AI}} \left[\frac{\mathrm{e}^{-itE^0_{\mathrm{I}}/\hbar}(1 - \mathrm{e}^{-(it/\hbar)(E^0_{\mathrm{F}} - E^0_{\mathrm{I}})})}{(E^0_{\mathrm{I}} - E^0_{\mathrm{A}} - \Lambda_{\mathrm{AA}})(E^0_{\mathrm{I}} - E^0_{\mathrm{F}})}\right.$$

$$+\frac{e^{-(it/\hbar)(E_A^0+\Lambda_{AA})}}{(E_A^0+\Lambda_{AA}-E_F^0)(E_A^0+\Lambda_{AA}+E_I^0)}-\frac{e^{-itE_F^0/\hbar}}{(E_I^0-E_A^0-\Lambda_{AA})(E_F^0-E_A^0-\Lambda_{AA})}\Bigg]$$

(5-207)

利用在能量壳层上(on-the-energy-shell)的近似 $E_I^0\to E_F^0$ 和极限 $t\to\infty$,方程(5-207)中唯有右边第一项对跃迁概率起主要作用[142]:

$$U_{FI}(t)=\sum_A V_{FA}V_{AI}\left[\frac{e^{-itE_I^0/\hbar}(1-e^{-(it/\hbar)(E_F^0-E_I^0)})}{(E_I^0-E_A^0-\Lambda_{AA})(E_I^0-E_F^0)}\right] \tag{5-208}$$

众所周知,单位时间内从 $|I\rangle$ 到 $|F\rangle$ 的跃迁概率可通过对跃迁概率 $\sum_F |U_{FI}(t)|^2$ 微分并使 $t\to\infty$ 求得

$$W_I^{(2)}=\sum_F\frac{d}{dt}|U_{FI}(t)|^2=\frac{2\pi}{\hbar}\sum_F\delta(E_I^0-E_F^0)\left|\sum_A\frac{V_{FA}V_{AI}}{E_I^0-E_A^0-\Lambda_{AA}}\right|^2 \tag{5-209}$$

这个表达式是通用的,也可用于处理像拉曼散射和双光子吸收这样的双光子过程。

我们将式(5-209)应用于双光子吸收,得

$$W_{I\to F}^{(2)}=\frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_I^0-E_F^0)\left|\sum_M\frac{V_{FM}V_{MI}}{E_I^0-E_M^0-\Lambda_{MM}}\right|^2 \tag{5-210}$$

将式(5-210)与式(5-129)比较发现,两者的差别是式(5-210)中多了一个因子 Λ_{MM}。能级位移和线宽也正是通过这个因子引进的。将方程(5-125)～方程(5-128)代入方程(5-210),我们得到:

$$W_{I\to F}^{(2)}=\frac{2\pi}{\hbar^2}\left(\frac{2\pi e^2}{m^2L^3}\right)^2\frac{n_l n_{l'}}{\omega_l\omega_{l'}}|M_{fi\gamma}^{(2)}(\omega_l,\omega_{l'})|^2\delta(\omega_{fi}-\omega_l-\omega_{l'}) \tag{5-211}$$

其中

$$M_{fi\gamma}^{(2)}(\omega_l,\omega_{l'})=\sum_m\left[\frac{(\hat{e}_{l'}\cdot\boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_l\cdot\boldsymbol{P}_{mi})}{\omega_{mi}+\gamma_m-\omega_l}+\frac{(\hat{e}_l\cdot\boldsymbol{P}_{fm})(\hat{e}_{l'}\cdot\boldsymbol{P}_{mi})}{\omega_{mi}+\gamma_m+\omega_{l'}}\right] \tag{5-212}$$

式中,$\gamma_m=\Lambda_{MM}/\hbar$。阻尼常数 γ_m 不仅包括辐射过程,而且也包括非辐射过程[见方程(5-204)～方程(5-206)]。阻尼常数更精致的处理已由 Lambropoulos[136]作出。

我们注意在处理双光子吸收时,G_{FI} 的表达式中 V 出现两次。同样,在处理三光子吸收时,利用方程(5-195)和方程(5-196),我们在 G_{FI} 的表达式中可看到 V 出现三次。三光子吸收的跃迁概率表达式类似于方程(5-143)所给出的,除了出现与中间态相关的阻尼常数外,这里不再赘述。

在多光子过程的理论处理中,除了采用上面介绍的微扰理论和格林函数两种方法外,还有密度矩阵方法,相干状态方法(coherent state method)和超极化率方法等。由于篇幅的限制,这里没有涉及。有兴趣的读者可参见有关文献[120]。对某个特定的多光子过程来说,究竟采用何种研究方法最佳,这要根据所研究的分子体系,激光激发的条件和分子-辐射场相互作用的强度等因素来决定。

参 考 文 献

[1] 樊美公,于联合. 光反应中间体及高级激发态的光化学——分步双激光技术的应用研究. 化学进展,1996,8: 129

[2] Scaiano J C,Johnston L J. Photochemistry of radicals and biradicals. Chem Rev, 1993, 93: 251

[3] Scaiano J C, Johnston L J. Organic photochemistry. Marcel Dekker Inc. , 1989,10:309

[4] Scaiano J C, Johnston L J, Megimpsey W G et al. Photochemistry of organic reaction intermediates: novel reaction paths induced by two-photo laser excitation. Acc Chem Res, 1988, 21:22

[5] Trible F, Kellmann A. Two-step two-color laser study of a piperidinospiropyran and a nitrochromene. J Photochem photobiol A: Chem, 1988, 41:299

[6] Schmidt J A, Hilinski E F. Evolution of electronically excited triphenyl methyl radical: Picosecond preparation-pump-probe spectroscopic experiments. J Am Chem Soc, 1988, 110: 4036

[7] Wintgens V, Johnston L J, Scaiano J C. Use of a photoreversible fulgide as an actinometer in one and two-laser experiments. J Am Chem Soc, 1988, 110: 511

[8] Redmond R W, Wayner D D M, Kanabus J M et al. A Novel combined pulsed laser flash photolysis-optoacoustic spectroscopy technique for the quantitative study of relaxation processes of excited species produced in two-laser, two-photon experiments. J Phys Chem, 1989, 93: 6397

[9] Redmond R W, Johnston L J. A two-laser technique for the evaluation of the quantum yields of fluorescence from excited reaction intermediates, The case of diphenylketyl radicals. Chem Phys Lett, 1990, 166: 20

[10] Bromberg A, Schmidt K H, Meisel D. Photochemistry and photophysics of phenylmethyl radicals. J Am Chem Soc, 1984, 106: 3056

[11] Bohne C, Fan M G, Li Z J et al. Laser photolysis studies of photochromic process in spirooxazines. J Photochem Photobiol A: Chem, 1992, 66: 79

[12] Bohne C, Fan M G, Li Z J et al. Photochromic processes in spiro (1,3, 3-trimethylindolo-2,2′-naphth [1,2-b] -1,4-oxazine) studied using two- laser two-color tcchniques. J Chem Soc Chem Commum, 1990, 571

[13] Fan M G, Lung Y C, Zhang X Y et al. Laser induced photochromic processes in spirooxazines, chemistry of functional dyes. Vol. 2. Tokyo: Mita Press, 1993. 371

[14] Tokumaru K, Ozaki T, Nasuka H et al. Excited-state and ground-state reactivities of para-substituted benzyl radicals toward molecular oxygen. J Am Chem Soc, 1991, 113: 4974

[15] Jent F, Paul H, Fischcr H. Two-photon processes in ketone photochemistry observed by time-resolved ESR spectroscopy. Chem Phys Lett, 1988, 146: 315

[16] Fischer H, Baer R, Hany R et al. 2, 2-dimethyl-2-phenylacetophenone: Photochemistry and free radical photofragmentation. J Chem Soc Perkin Trans 2, 1990, 787

[17] Weir D, Johnston L J, Scaiano J C. Excited-state properties of arylmethyl radicals containing naphthyl, phenanthyl, and biphenyl moieties. J Phys Chem, 1988, 92: 1742

[18] Haider K W, Platz M S. The double photodissociation of a deminal dichloride: evidence for the stepwise formation of a diaryl carbene. J Phys Org Chem, 1989, 2: 623

[19] Wilson R M, Schnapp K A. Laser-jet photochemistry: The photofragmentation of triplet 1,1,3,3-tetraryl-propane-1,3-diyls and their role in the photometathesis between diarylcarbenes and 1,1-diarylethylene. J Am Chcm Soc, 1988, 110: 982

[20] Wilson R M, Schnapp K A, Hannemann K et al. High intensity, argon ion laser-jet photochemistry. Spectrochim Acta, 1990, 46A: 551

[21] Scaiano J C, Wagner P J. Excited-state chemistry of a l, 5-biradical: laser-induced ejection of a l, 3-biradical. J Am Chem Soc, 1984, 106: 4626

[22] Netto-Ferreira J C, Murphy W F, Redmond R W et al. Photochemistry and photophysics of ketyl radicals containing the anthrone moiety. J Am Chem Soc, 1990, 112: 4472

[23] Fox M A, Gaillard E, Chen C C. Photochemistry of stable free radicals: the photolysis of perchlorot-

riphenylmethyl radicals. J Am Chem Soc, 1987, 109: 7088
[24] Bromberg A, Schmidt K H, Meisel D. Photophysics and photochemistry of arylmethyl radicals in liquids. J Am Chem Soc, 1985, 107: 83
[25] Johnston L J, Scaiano J C. Photochemistry of the biradical derived from the photo-decomposition of 2, 2, 6, 6-tetraphenylcyclohexanone. J Am Chem Soc, 1986, 108: 2349
[26] Muller J F, Muller D, Dewey H J et al. π, π'- biradicaloid hydrocarons: Spectrao charcterization of singlet and triplet 1, 3-perinaphthadiyl and observation of themral and photochemical 2, 3-hydrogen shift. J Am Chem Soc, 1978, 100: 1629
[27] Burnett M N, Boothe R, Clark E et al. 1,4-perinaphthadiyl. Singlet- and triplet-state reactivity of a conjugated hydrocarbon biradical. J Am Chc Soc, 1988, 110: 2527
[28] Schmidt S P, Pinhas A R, Hammons J H et al. Photochemistry of a triplet biradical, Cyclization, cleavage, and hydrogen shift 2-isopropylidenecyclopentane-1, 3-diyl. J Am Chem Soc, 1982, 104: 6822
[29] Chapman O L, Johnson J W, Mcmahon R J et al. Rearrangements of the isomeric tolymethylenes. J Am Chem Soc, 1988, 110: 501
[30] Faria J L, Steenken S. Photoionization(λ=248nm or λ=308nm) of triphenylmethyl radical in aqueous solution, fomtation of triphenylmethyl carbocation. J Am Chem Soc, 1990, 112, 1277
[31] Johnston L J, Lougnot D J, Wintgens V et al. Photochemtistry of diphenylketyl radicals, Spectroscopy, kinetics and mechanisms. J Am Chem Soc, 1988, 110: 205
[32] Redmond R W, Scaiano J C, Johnston L J. Photochemisry of diphenylketyl radicals in polar solvents. J Am Chem Soc, 1990, 112: 398
[33] Tokumura K, Udagawa M, Ozaki T et al. Doublet-doublet fluorescence of benzyl, p-methylbenzyl and p-chlorobenzyl radicals in solution. Chem Phys Lett, 1987, 141: 558
[34] Tokumura K, Ozaki T, Itoh M. Hydrogen-abstraction reactivity of excited state, para-substituted benzyl rodicals in solution at room temperature. J Am Chem Soc, 1989, 111: 5999
[35] Weir D. Spectroscopy and intermolecular charge-transfer rcactivities of excited-state radicals with cyano substituents. J Phys Chem, 1990, 94: 5870
[36] Scaiano J C, Tanner M, Weir D. Exploratory study of intermolecular reactivity of excited diphenylmethyl radicals. J Am Chem Soc, 1985, 107: 4396
[37] Scaiano J C, Mcgimpsey W G, Casal H L. Photochemistry of the carbonyl ylide produced by reaction of fluorenylidene with acetone, A comparison of carbonyl and nitrile ylides. J Am Chem Soc, 1987, 107: 7204
[38] Sitzmann E V, Langan J, Eisenthal K B. Picosecond laser studies of the charge-transfer reaction of excited triplet diphenylcarbene with electron donors. Chem Phys Lett, 1983, 102: 446
[39] Horn K A. The absorption spectrum and reactivity of excited triplet state diphenylcarbene. Chem Phys Lett, 1985, 116: 114
[40] Johnston L J, Scaiano J C. Absorption, fluorescence, lifetime and reactivity of excited di (p-methylphenyl) methylene in solution. Chem Phys Lett, 1985, 116: 109
[41] Scaino J C, Weir D. Absorption spectrum, lifetime and reactivity of the excited triplet state of dimesitylcarbene. Chem Phys Lett, 1987, 141: 503
[42] Kasha M. Discuss Faraday Soc, 1950, 9: 14
[43] Mcgimpsey W G. *In*: Ramamurthy V, Schanze K S. Molecular and supramolecular photochemistry, Vol. 2. Organic and Inorganic Photochemistry. New York: Marcel Dekker Inc, 1998

[44] For a description of these methods see Refs. 4 and 109
[45] Beer M, Longuet-Higgins H C. J Chem Phys, 1955,23:1390
[46] Murata S, Iwanaga C, Toda T et al. Ber Bunsenges Phys Chem, 1972,76:1176
[47] Murata S, Iwanaga C, Toda T et al. Chem Phys Lett, 1972,13:101
[48] Binsch G, Heilbronner E, Kankow R. et al. Chem Phys Lett, 1967,1:135
[49] Dhingra R C,Poole J A. J Chem Phys, 1968,48:4829
[50] Falk K J, Knight A R, Maciejewski A et al. J Am Chem Soc, 1984,106:8292
[51] Falk K J, Steer R P. J Am Chem Soc, 1989,111:6518
[52] Maciejewski A, Steer R P. J Am Chem Soc, 1983,105:6738
[53] Maciejewski A, Safarzadeh-Amiri A, Verral R E et al. Chem Phys, 1984,87:295
[54] Maciejewski A, Demmer D R, James D R et al. J Am Chem Soc, 1985,107:2831
[55] Ho C J, Motyka A L,Topp M R. Chem Phys Lett, 1989,158:51
[56] Maciejewski A, Steer R P. J Phoyochem, 1984,24:303
[57] Maciejewski A, Steer R P. Chem Phys Lett, 1983,100:540
[58] Rao V P, Steer R P. J Photochem Photobiol A Chem, 1989,47:277
[59] Hui M H, de Mayo P, Suau R et al. Chem Phys Lett, 1975,31:257
[60] Turro N J, Ramamurthy V, Cherry W et al. Chem Rev, 1978,78:127
[61] Maciejewski A,Steer R P. Chem Rev, 1993,93:67
[62] Gillispie G D, Lim E C. J Chem Phys, 1976,65:2022
[63] Gillispie G D, Lim E C. Chem Phys Lett, 1979,63:355
[64] Kobayashi S, Kikuchi K, Kokubun H. Chem Phys, 1978,27:399
[65] Wilson T, Halpern A M. J Am Chem Soc, 1980,102:7272
[66] Fukumura H, Kikuchi K, Koike K et al. Chem Phys Lett, 1986,123:226
[67] Catalani L H, Wilson T. J Am Chem Soc, 1987,109:7458
[68] Fukumura H, Kikuchi K, Koike K et al. J Photochem Photobiol A Chem, 1988,42:283
[69] McGimpsey W G, Scaiano J C. J Am Chem Soc, 1989,111:335
[70] Redmond R W, Kochevar I E, Kreig M et al. J Phys Chem, 1997,101:2773
[71] Richer C, Hub W, Traber R et al. Photochem Photobiol, 1987,45:671
[72] Brewer W E, Studer S L, Standiford M et al. J Phys Chem, 1989,93:6088
[73] Martinez M L, Studer S L, Chou P T. J Am Chem Soc, 1990,112:2427
[74] Sepiol J, Kolos R. Chem Phys Lett, 1990,167:445
[75] Chou P T, Martinez M L, Studer S L. J Phys Chem, 1991,95:10306
[76] Tokumura K, Yagata N, Fujiwara Y et al. J Phys Chem, 1993,97:6656
[77] Chou P T, Martinez M L, Studer S L. Chem Phys Lett, 1992,195:586
[78] Tokumura K, Kurauchi M, Oyama O. J Photochem Photobiol A Chem, 1994,81:151
[79] Liu R S H,Edman J R. J Am Chem Soc, 1968,90:213
[80] Liu R S H. J Am Chem Soc, 1968,90:1899
[81] Liu R S H, Kellog R E. J Am Chem Soc, 1969,91:250
[82] Campbell R O, Liu R S H. J Am Chem Soc, 1973,95:6560
[83] Ladwig C C, Liu R S H. J Am Chem Soc, 1974,96:6210
[84] McGimpsey W G, Scaiano J C. Chem Phys Lett, 1987,138:13
[85] McGimpsey W G, Scaiano J C. J Am Chem Soc,1988,110:2299
[86] Wang Z, Weininger S J, McGimpsey W G. J Phys Chem, 1993,97:374

[87] Gannon T, McGimpsey W G. J Org Chem,1993,58:5639
[88] Bohne C, Kennedy S R, Boch R et al. J Phys Chem, 1991,95:10300
[89] Wang Z, Ren Y, Zhu H et al. J Am Chem Soc, 1995,117:4367
[90] Kroon J, Oliver A M,Paddon-Row M N et al. J Am Chem Soc, 1990,112:4868
[91] Kole J, Michl J. J Am Chem Soc, 1973,95:7391
[92] Meinwald J, Samuelson C E, Okeda M. J Am Chem Soc, 1970,92:7604
[93] Turro N J, Ramamurthy V, Pagni R M et al. J Org Chem, 1977,42:92
[94] Murai H, Obi K. J Phys Chem, 1975,79:2246
[95] Berger M, Steel C. J Am Chem Soc, 1975,97:4817
[96] Kawata S, Schaffner K. Helv Chim Acta, 1969,52:173
[97] de Mayo P, Shizuka J. J Am Chem Soc, 1973,95:3942
[98] Kito N, Ohno A. Bull Chem Soc Jan, 1973,46:2487
[99] Couture A, Ho K, Hoshino M et al. J Am Chem Soc, 1976,98:6218
[100] Dzvonik M, Yang S C, Bersohn R. J Phys Chem, 1974,61:4408
[101] Freedham A, Yang S C, Kawasaki M et al. J Phys Chem, 1980,72:1028
[102] Hilinski E F, Huppert D, Kelley D F et al. J Am Chem Soc, 1984,106:1951
[103] Scaiano J C, Arnold B R, McGimpsey W G. J Phys Chem, 1994,98:5431
[104] Hall M, Pandit R, Chen L et al. J Photochem Photobiol A Chem, 1997,111:27
[105] Elisei F, Latterini L, Aloisi G G et al. J Phys Chem, 1995,99:5365
[106] McGimpsey W G, Scaiano J C. J Am Chem Soc, 1987,109:2179
[107] Johnston L J, Scaiano J C. J Am Chem Soc, 1987,109:5487
[108] Guerin G, Johnston L J, Quach T. J Org Chem, 1988,53:2826
[109] Wilson R M, Schnapp K A. Chem Rev, 1993,93:223
[110] Wilson R M, Schnapp K A, Glos M et al. J Chem Soc Chem Comm, 1997,149
[111] Wang Z, McGimpsey W G. J Phys Chem, 1993,97:9668
[112] Martin M, Breheret F T, Lacourbes B. J Phys Chem, 1980,84:70
[113] Smith G A, McGimpsey W G. J Phys Chem, 1994,98:2923
[114] Johnston L J, Redmond R W. J Phys Chem A, 1997,101:4660
[115] Garcia C, Smith G A, McGimpsey W G et al. J Am Chem Soc, 1995,117:10871
[116] Hashimoto S, Thomas J K. J Photochem Photobiol A Chem, 1991,55:377
[117] Kuriyama Y,Hashimoto F,Tsuchiya M et al. Isomerization behavior of halostilbene radical cations in the excited states. Chem Lett, 1994, 1371
[118] Lamotte M, Pereyre J, Lapouyade R et al. J Photochem Photobiol A Chem, 1991,58:225
[119] Ogino T, Takahashi Y, Kobayashi Y et al. J Chem Soc Chem Comm, 1992,103
[120] Lin S H, Fujimura Y, Neusser H J et al. Multiphoton Spectroscopy of Molecnles. Orlando: Academic Press, 1984
[121] Schiff L I. Quantum Mechanics. New York: McGraw-Hill, 1955
[122] Heitler W. The Quantum Theory of Radiation. London and New York: Oxford Uni, Press, 1954
[123] Louisell W H. Quantum Statistical Properties of Radiation. New York: Wiley(Interscience),1973
[124] Sargent M III, Scully M O, Lamb W E Jr. Laser Physics. Massachusetts: Addison-Wesley, Reading, 1974
[125] Eyring H, Walter J, Kimball G E. Quantum Chemistry. New York: Wiley(Interscience), 1944
[126] Lee P S, Lee Y C, Chang C T. Phys Rev,1973,A8:1722

[127] Lee P S, Lee Y C. Phys Rev,1973,A8:1727
[128] Lin S H. J Chem Phys, 1972,56:2654
[129] Lin S H. J Chem Phys, 1973,58:5760
[130] Levine R D. Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes. London and New York: Oxford Uni Press,1969
[131] Fong F K. Theory of Molecular Relaxation Processes: Applicationsin in Chemistry and Biology. New York: Wiley, 1975
[132] Lin S H. *In*: Eyring H. Physical Chemistry, Vol. 2, Chapter 3, New York: Academic Press,1967
[133] McClain W M, Harris R A. Excited States,1977,3:1
[134] Mower L. Phys Rev, 1966,142:799
[135] Mower L. Phys Rev. 1968,165:145
[136] Goldberger M L, Watson K M. Collision Theory. New York: Wiley,1964.
[137] Schönberg M. Nuovo Cimento,1951,8,651
[138] Schönberg M. Nuovo Cimento,1951,8,817
[139] Messiah G R. Mécanique Quantique, Dunod, Paris, 1965
[140] Lambropoulos P. Phys Rev, 1974,A9:1992
[141] Lin S H. J Chem Phys, 1966,44:3759
[142] Fujimura Y, Lin S H. J Chem Phys, 1979,70:247

（本章作者:朱晋昌,樊美公）

第6章 光氧化反应

6.1 引 言

6.1.1 氧原子和氧分子的电子结构和化学活性

氧是地壳中最丰富的元素,占地壳总质量的约50%。元素氧的最丰富的存在形式是氧气,它占大气总体积的21%。目前已知氧可与除惰性气体氦、氖和氩以外的所有各种元素生成化合物。氧是生物学中最重要的元素之一,它的燃烧为高等生物的新陈代谢过程提供了热力学推动力。氧也广泛应用于人类的工农业生产活动中。为了理解分子氧的化学性质,应对它的电子结构有清楚的了解。

氧原子的电子构型是$1s^22s^22p^4$。虽然2p轨道中的4个电子可按三种不同方式排入三个2p原子轨道(图6.1),但按照洪德规则,多重性最高的状态——三重态P态(^3P态)能量最低,是氧原子的基态。而^1D与^1S均为单重态,能量比^3P高。其中^1D因具有较高的总轨道角动量,能量比^1S为低(洪德第二规则)。^1D与^1S分别是氧原子的第一和第二激发态,它们的能量分别比基态原子氧高约$45kcal \cdot mol^{-1}$和$97kcal \cdot mol^{-1}$[1]。

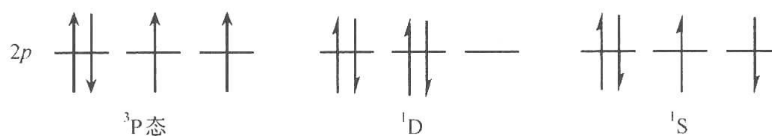


图6.1 氧原子的2p轨道的电子构型

氧分子的分子轨道可由两个基态氧原子的原子轨道相互作用而构制,如图6.2所示[2~4]。

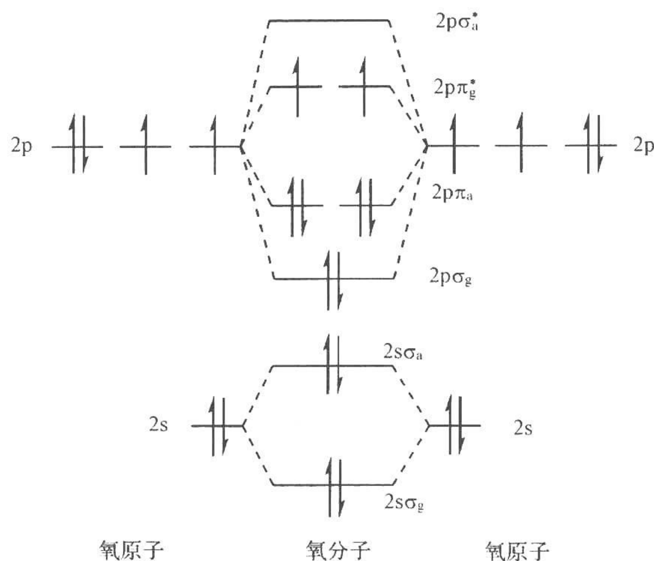


图6.2 氧分子的分子轨道

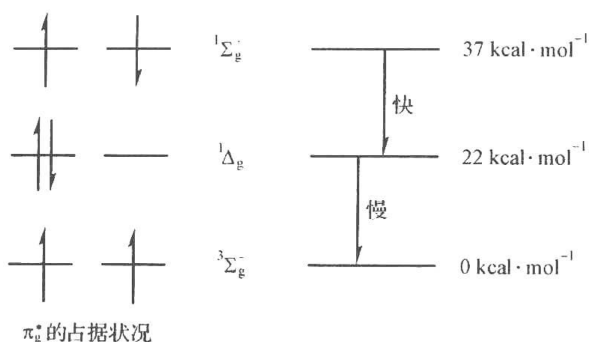


图 6.3　分子氧的能级

由图 6.2 可见氧分子的电子结构为 $(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_a^*)^2(2p\sigma_g)^2(2p\pi_a)^4(2p\pi_g^*)^2$。两个最高占据轨道 $2p\pi_g^*$ 中的两个电子也可以有三种占据方法(图 6.3)。按 Hund 原理,基态时两者分别占据一个 π_g^* 轨道,且自旋平行。因此,氧分子的基态是三重态,它属于极少数的基态为三重态的分子之一。而另外两种状态中两个电子自旋反平行,是单重态,即$^1\Delta_g$态和$^1\Sigma_g^+$ 态,能量分别比$^3\Sigma_g^-$ 态高约 22.5kcal·mol^{-1}和约 37.8kcal·mol^{-1},分别是氧分子的第一和第二激发态。

由于氧分子的基态是三重态,它具有一定的双自由基性质,但它发生自由基的典型反应如夺氢反应的活性远比一般的烷氧基或卤素原子等低。夺氢反应活性较低是由于生成的 HOO·自由基中 O—H 键能较低(47kcal·mol^{-1})。同时,因有两个自旋平行电子,受到成键时的自旋限制,它不易与其他化合物进行协同机制的反应。因此,基态分子氧的反应活性不高。把基态氧激发为激发态可以提高氧的反应活性。在氧分子的两个激发态中,$^1\Delta_g$态和$^1\Sigma_g^+$ 态均为单重态,且能量差较小,因此从$^1\Sigma_g^+$ 态经内转换过程衰变为$^1\Delta_g$态的速度很快,而$^1\Sigma_g^+ O_2$ 的寿命很短。例如,$^1\Delta_g$和$^1\Sigma_g^+ O_2$ 在水中的寿命分别约为 10^{-3}s 和 10^{-9}s[5]。而$^1\Sigma_g^+$ 在氯仿、乙腈等溶液中的寿命亦在纳秒(ns)数量级[6]。因此$^1\Sigma_g^+$ 态没有可能参与化学反应。而$^1\Delta_g$ 态向基态$^3\Sigma_g^-$ 的蜕变,受自旋选律的限制,是较慢的过程。一般所指的单重态氧反应,都是以$^1\Delta_g$态氧为氧的活性物种。

本章以后各节将讨论光引发的由基态氧、单重态氧以及超氧负离子基等参与的各类氧化反应。

6.1.2　光氧化反应的分类

取决于参与反应的活性氧物种的不同,光氧化反应主要可以分为三类(图 6.4)。

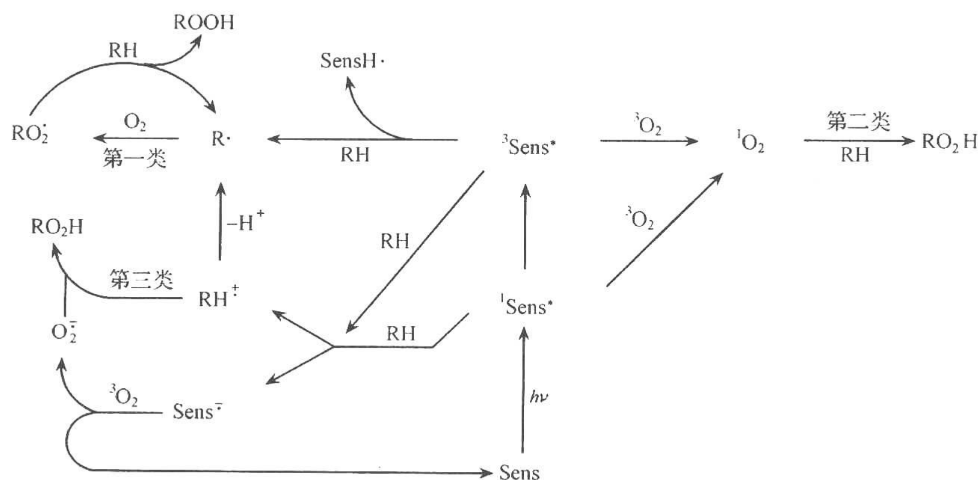


图 6.4　光氧化反应的分类

在第一类光氧化反应中，一个敏化剂(sensilizer，Sens)的激发三重态的敏化剂($^3Sens^*$)从反应物(RH)中夺取一个氢原子，产生反应物的自由基(R・)。后者与基态三重态氧复合而得过氧自由基为反应中间体(ROO・)。这类由基态氧直接参与的自由基机制的氧化反应也可以不用光来引发，而用其他自由基引发剂从反应物夺氢而引发，常被称为自动氧化反应(见6.2节)。

第二类光氧化反应是以单重态氧($^1\Delta_g\ O_2$，即$^1O_2$)为氧的活性形式参与的氧化反应(见6.3节)。$^1O_2$一般是经与激发单重态和激发三重态敏化剂的能量转移(energy transfer，ET)而产生的。

第三类光氧化反应是电子转移光氧化反应(见6.4节)。它是由电子受体敏化剂，如氰基芳烃、鎓盐等的激发单重态或三重态与富电子反应物进行单电子转移(single electron transfer，SET)，产生敏化剂负离子自由基($Sens^{\bar{\cdot}}$)和反应物的正离子自由基($RH^{\dot{+}}$)而引发的。此后的反应与$Sens^{\bar{\cdot}}$的氧化电位以及$RH^{\dot{+}}$的酸性有关。当$Sens^{\bar{\cdot}}$的氧化电位低于基态氧的还原电位(−0.87V，SCE)时，$Sens^{\bar{\cdot}}$与$^3O_2$发生SET反应，生成超氧负离子基$O_2^{\bar{\cdot}}$，它可以与$RH^{\dot{+}}$复合而得氧化产物。如果$Sens^{\bar{\cdot}}$的氧化电位较高，使与$^3O_2$的SET为吸热过程，则不能有效产生$O_2^{\bar{\cdot}}$，此时有较高酸性的$RH^{\dot{+}}$可经脱质子而得R・，它可与基态氧进行如第一类光氧化反应那样的自由基反应而得氧化产物。同时，无论$Sens^{\bar{\cdot}}$的氧化电位比O_2的还原电位高还是低，$RH^{\dot{+}}$在很多情况下也有可能与基态氧进行反应，得到过氧正离子基($HROO^{\dot{+}}$)，并继续反应而得产物。

后面各节将对上述三类反应分别进行讨论。

6.2 自动氧化反应

很多有机物在光、热，或光与热的同时作用下，可在温和条件下(一般在低于150～200℃的温度下)在液相与基态氧分子进行反应，得到氢过氧化物(hydroperoxide)以及由氢过氧化物转化而得的其他含氧产物，如过氧化物(peroxide)、醇、醛、酮、酸、环氧乙烷等。这些氧化反应是通过自由基链式反应机制进行的，称为自动氧化(autoxidation)反应[7～10]。

发生自动氧化的反应物可为饱和烃、烯烃、醇、醛等。自动氧化反应在工业生产中有很多重要应用，如由异丙苯的氧化生产苯酚和丙酮，由对二甲苯的氧化生产对苯二甲酸等。自动氧化反应也是橡胶、高聚物、润滑油、染料等在大气环境中使用时发生老化、降解等的重要原因。含油食品在保存过程中的酸败是由多不饱和脂肪酸的自动氧化引起的，这是食品工业中关注的重要问题之一。人体内多不饱和脂肪酸的自动氧化反应与机体的衰老过程和肿瘤、心血管疾病(动脉粥样硬化等)等有密切的关系(见6.2.6节)。因此在这些情况下，希望能抑制自动氧化的发生(见6.2.5节)。

6.2.1 自动氧化反应的动力学

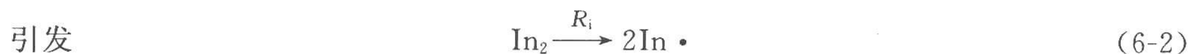
有机化合物的自动氧化反应的总反应式可表示为



$$RH + O_2 \longrightarrow ROOH \qquad (6\text{-}1)$$

初级产物是氢过氧化物。整个反应是放热的。取决于烷烃的结构，放热一般为18～

24kcal·mol^{-1}。反应经过一个以过氧自由基为携链载体的自由基链式反应进行[式(6-2)～式(6-8)]：



引发 $$In_2 \xrightarrow{R_i} 2In\cdot \quad (6\text{-}2)$$



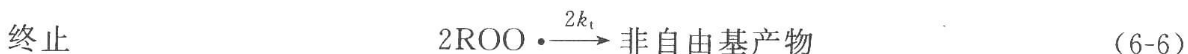
增长 $$In\cdot + RH \longrightarrow InH + R\cdot \quad (6\text{-}3)$$



$$R\cdot + O_2 \xrightarrow{k_1} ROO\cdot \quad (6\text{-}4)$$



$$ROO\cdot + RH \xrightarrow{k_p} ROOH + R\cdot \quad (6\text{-}5)$$



终止 $$2ROO\cdot \xrightarrow{2k_t} \text{非自由基产物} \quad (6\text{-}6)$$



$$2R\cdot \longrightarrow \text{非自由基产物} \quad (6\text{-}7)$$



$$ROO\cdot + R\cdot \longrightarrow ROOR \quad (6\text{-}8)$$

在反应体系中无外加引发剂(In)时，反应时常由体系中原来存在的痕量的氢过氧化物(ROOH)的光解或热解引发[式(6-9)]，产生的烷氧(RO·)和羟基(·OH)自由基，可引发两个反应链，而导致新的氢过氧化物生成。而生成的氢过氧化物又可经热解引发新的反应链。因此，在无外加引发剂时，自动氧化反应呈现自动催化(autocatalysis)的动力学特点。



$$ROOH \xrightarrow{h\nu \text{ 或 } \triangle} RO\cdot + \cdot OH \quad (6\text{-}9)$$

自动氧化反应的速度可通过在充分搅拌的反应体系中跟踪氧的消耗速度来测量。图6.5为在无外加引发剂时，纯烃RH的自动氧化(曲线1)，以及有外加抑制剂存在(曲线2)时RH的自动氧化反应的吸氧量-时间关系图。在没有外加引发剂时，反应需有一诱导期。在诱导期内，反应不能以明显速度进行。随着体系中自由基前体氢过氧化物缓慢积累到一定浓度(这一临界浓度的大小随反应物R—H的结构和聚集态、反应温度等而不同)，使由氢过氧化物分解而产生自由基的速度超过自由基消失的速度，并较大量地进入链增长反应。此时吸氧量开始上升，并逐渐达到一稳定状态，使单位时间内吸氧量稳定于一定值。在有外加引发剂时，自动氧化反应没有诱导期，从一开始吸氧量即随时间呈线性增长。

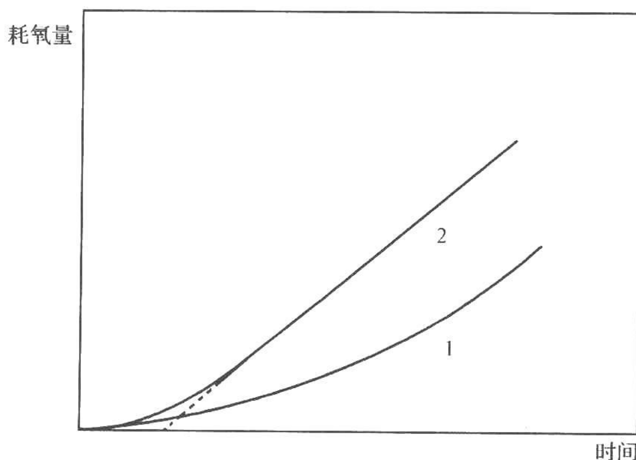


图6.5 自动氧化反应的典型动力学

1. 无引发剂时烃的氧化；2. 加入引发剂和抑制剂后烃的自动氧化

在链增长反应中，R· 被氧捕获而得到过氧自由基的反应[式(6-4)]很快，一般以扩散控制速度进行，k_1 为 $10^9 \sim 10^{10}$ L·mol^{-1}·s^{-1}。而过氧自由基 ROO· 从 RH 中夺氢[式(6-5)]则较慢，k_p 的大小与 R—H 中的 C—H 键能有关，一般为 $10^{-3} \sim 10^3$ L·mol^{-1}·s^{-1}。对饱和脂烃，k_p 在 10^{-3} 数量级(如异丁烷的 k_p 为 0.0042 L·mol^{-1}·s^{-1})。对烯丙式和苄基氢，k_p 在 $10^{-2} \sim 10^2$ 数量级(如甲苯的 k_p 为 0.08 L·mol^{-1}·s^{-1}，而 9,10-二氢蒽的 k_p 为 80 L·mol^{-1}·s^{-1})。对苯甲醛，k_p 为 3.3×10^4 L·mol^{-1}·s^{-1}(以上均为 30°C 时的数值)。由于 k_1 远大于 k_p，在溶液中氧的浓度不太小时，体系中[ROO·]远大于[R·]，因此，在链终止反应[式(6-6)～式(6-8)]中，主要只需考虑反应式(6-6)，即过氧自由基的复合。自动氧化反应的速度 υ 可由式(6-10)表示。由于在诱导期过后，反应很快进入稳态，此时的链引发与链终止过程达到动力学平衡，速度相等[式(6-11)]。同时，在链长较大时，两个链增长反应的速度也应相等[式(6-12)]。

$$\upsilon = -\frac{d[RH]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{d[ROOH]}{dt} = k_p[ROO\cdot][RH] \tag{6-10}$$

$$R_i = 2k_t[ROO\cdot]^2 \tag{6-11}$$

$$k_1[R\cdot][O_2] = k_p[ROO\cdot][RH] \tag{6-12}$$

从式(6-10)～式(6-12)中消去自由基 R· 和 ROO· 的浓度，或对此二中间体应用稳态假定，再把[ROO·]代入式(6-10)，即可得

$$\upsilon = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_p[RH]\left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{6-13}$$

可见自动氧化反应速度对反应物浓度[RH]为一级，对引发速度为 1/2 级，而与氧的浓度无关。很多有机化合物的自动氧化反应在氧的供应充分而反应转化率较低时，都表现出与式(6-13)相同的动力学特点。在氧浓度较低时，式(6-7)和式(6-8)中的两种链终止反应不能再忽略，因此动力学较为复杂。式(6-13)也只适用于反应在低转化率时的情况。在反应转化率较高时，由于反应体系中会积累有较多的从氢过氧化物热分解而生成的易被继续氧化的次级产物，如醛、酮等，反应也变得更为复杂，不再符合上述动力学。实际上，为了提高反应的选择性，避免初级产物分解而产生较复杂的产物混合物，自动氧化反应一般在低转化率(小于 20%，甚至小于 5%)进行，而回收剩余的反应物，做循环使用。

当引发速度 R_i 固定时，反应速度取决于$\frac{k_p}{(2k_t)^{1/2}}$，这个数值是各反应物在自动氧化反应中的活性的定量量度，一般称为化合物的可氧化性(oxidizability)。

另外两个用于描述自动氧化的链式反应动力学特征的量是动力学链长[式(6-14)]和动力学链寿命。动力学链长是反应速度(链增长速度)与链终止速度之比。它表明在一个链终止事件之前，链增长反应可以重复发生的数量。由于在反应达到稳态后，链终止速度 U_t 与链引发速度 R_i 相等，因此，动力学链长也等于反应速度与引发速度之比。

$$动力学链长\left(\frac{\upsilon}{R_i}\right) = k_p[RH](2k_tR_i)^{-\frac{1}{2}} \tag{6-14}$$

可以看到，随着自动氧化反应条件的强化，如升高温度或增加引发剂的用量，体系产生自由基的速度增加，链终止反应变得严重，而链长缩短。在温和条件下进行烃类自动氧化反应时，链长常为数百至一千，而在一些工业自动氧化反应中，反应温度较高，引发剂用量大，链长为 10 左右。

动力学链寿命是链的载体 ROO· 的浓度与其消耗速度之比[式(6-14)]。

$$动力学链寿命\left(\frac{[ROO\cdot]}{2k_t[ROO\cdot]^2}\right)=\frac{k_p[RH]}{2k_t v} \tag{6-15}$$

可以看到，化合物对自动氧化的活性，即可氧化性与 k_p 和 $2k_t$ 均有关。从对 k_p 的影响来看，反应物 RH 中 C—H 键能较低时，k_p 可较大，而 C—H 键能是叔烃<仲烃<伯烃。具有烯丙式氢和苄基氢的化合物，C—H 键能最低，为 86kcal·mol^{-1}左右。但烃基结构的改变不仅对 R—H 的键能有影响，也对过氧自由基 ROO· 的夺氢能力有影响。ROO· 是亲电自由基，它的夺氢活性顺序为：RC(O)OO·>HOO·>1° ROO·>2° ROO·>3° ROO·>。这又与烃基结构对 C—H 键能的影响相反。实际上烃基结构改变对 k_p 的这两种影响在一定程度上互相抵偿。从链终止速度 $2k_t$ 来看，1°与 2° ROO· 复合的速度比 3° ROO· 快。因此，总的来说，自动氧化反应活性最高的烃类是具有烯丙式氢(如多不饱和脂肪酸)和苄基氢(如甲苯衍生物)的化合物。而在不具有这些键能特别低的 C—H 键的化合物中，活性顺序为 3° RH>2° RH>1° RH。

6.2.2 引发

引发是在反应体系中产生足够数量的初始自由基以引发后续链式反应的过程。这通常可经在反应体系中加入一些可在热解或光解时产生自由基的引发剂如偶氮二异丁腈(AIBN)、二叔丁基过氧化物等来实现。但即使在没有外加引发剂存在时，烃类物质也可以发生自动氧化反应。此时，经常把引发归之于反应物中存在有痕量的可经热解或光解(受紫外光或宇宙射线等高能辐射的照射)发生化学键均裂而产生自由基的氢过氧化物或其他杂质(如酮)。在很多含烃材料如高聚物、橡胶制品等的加工过程中，高温、剪切、挤压等操作都会引起化学键的均裂而产生少量烃基自由基，由之可产生氢过氧化物。在燃油和润滑油的精炼和食品加工中的一些高温过程也引起自由基的产生。因此实际上这些制品中不可避免地会有痕量的氢过氧化物存在。

通过烃类与基态氧的直接反应产生自由基的反应，如式(6-16)，在热力学上是不利的。在氢过氧自由基(·OOH)中，O—H 键能约为 47kcal·mol^{-1}，而烃 RH 中的 C—H 键能为 85～100kcal·mol^{-1}。因此，反应是大吸热反应，活化能应高于约 40kcal·mol^{-1}。也曾建议烃与氧可经三分子反应产生烃基自由基[式(6-17)]，这在能量上比式(6-15)的双分子反应稍有利一些。但即使是对这一三分子反应：



$$RH + O_2 \longrightarrow R\cdot + \cdot OOH \tag{6-16}$$



$$R\text{-}H + O_2 + H\text{-}R \longrightarrow 2R\cdot + H_2O_2 \tag{6-17}$$

估计四氢萘按式(6-17)进行反应的速度常数仅约为 6×10^{-11} L·mol^{-1}·s^{-1}(60℃)[11]。因此，对一般的烃类反应物，在温度较低时，这些过程太慢，不足以以显著速度产生自由基而引发链反应。只对一些具有高度张力的分子，或具有极弱的 C—H 键的分子，才能在较低温度下与基态氧按式(6-16)以显著速度进行反应。如二氢菲，在与氧的反应中生成的烃基自由基 R· 中，孤电子向芳环广泛地去局部化，是高度共振稳定化的苄基型自由基[式(6-18)]。这个反应在−31℃时即可发生，速度常数为 4.4×10^{-3} L·mol^{-1}·s^{-1}，总



活化能为7kcal · mol^{-1}[12]。这一反应的一级动力学同位素效应高于95,表明在氢原子转移中,量子力学的隧道效应(tunneling effect)也起了重要作用。

在茚的自动氧化中,也有类似情况。

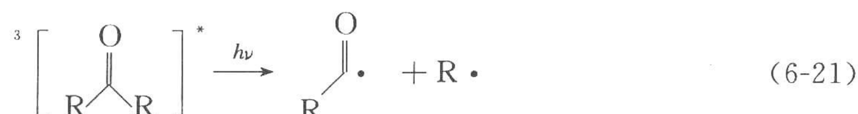
光照也经常是引发过程中的一个重要因素。它的作用主要有两方面:一是引起氢过氧化物或过氧化物中的氧—氧键均裂产生自由基[式(6-19)和式(6-20)];二是当反应体系中存在一些醛、酮时,可引起它们经激发三重态发生 α-裂解(Norrish Type Ⅰ反应)或夺氢反应。这些过程都导致自由基的产生[式(6-21)和式(6-22)]。



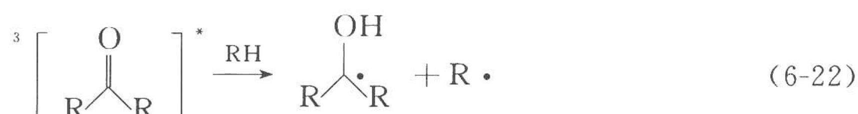
$$ROOH \xrightarrow{h\nu} RO\cdot + HO\cdot \tag{6-19}$$



$$ROOR \xrightarrow{h\nu} RO\cdot + RO\cdot \tag{6-20}$$



(6-21)



(6-22)

光引发的另一种途径是如果反应体系中存在痕量的可作为三重态敏化剂的化合物(如芳酮、某些颜料等),则在光照时它们可经激发和系间穿越成为激发三重态,并与基态氧进行能量转移而产生单重态氧。单重态氧在与体系中的烯烃或富电子芳烃反应时产生的氢过氧化物、二氧杂环丁烷以及内过氧化物等均可经光解和热解而产生自由基。

无外加引发剂的自动氧化反应,由于反应的自催化特性,不适于用来研究反应动力学。为研究自动氧化反应的动力学,以及当需要为合成等目的人为进行自动氧化反应时,常在反应体系中加入一些引发剂。引发剂分子中都有一个或几个较弱的化学键,可在加热或光照时发生均裂,以可控的速度产生自由基。自动氧化中常用的自由基引发剂为偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二叔丁氧基[di(*t*-butyl) hyponitrite][13]、2,2,3,3-四苯基丁烷[14]、*N*,*N*′-偶氮二环己腈(*N*,*N*′-azobiscyclohexanecarbonitrile)[15]等。

过氧化物和氢过氧化物如过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物[$(t\text{-}BuO)_2$]、叔丁基过氧化氢等因可发生诱导分解反应,往往不能以可重复和可控制的速度产生自由基。因此它们不适于用来引发为动力学测量而进行的自动氧化反应。

6.2.3 链传递(chain propagation)

在构成链增长过程的两个反应中,烃自由基 R· 与基态氧的反应[式(6-4)]是自由基-自由基反应,活化能为零,而指前因子约为 $10^{9.5}$ L · mol^{-1} · s^{-1}。因此反应具有溶液中扩散控制的速度常数,约为 10^{10} L · mol^{-1} · s^{-1}。但这个反应从热力学上看只是中等放热的反应,对脂肪烃、烯丙式烃和苄基烃,放热分别约为 28kcal · mol^{-1}、15kcal · mol^{-1}和13kcal · mol^{-1}。因此,反应是可逆的,而平衡取决于反应物 RH 的结构(R· 的稳定性)、反应温度和氧的压力。对较为稳定的烃基自由基 R·,平衡可以用顺磁共振(ESR)来测量。例如,在晶体中照射三苯乙酸,经脱羧在晶格中产生三苯甲基自由基。它暴露于氧时,可逆地生成过氧三苯甲基自由基,可用 ESR 在变温下测定反应的平衡常数,由之得反应(6-23)的 ΔH 为 -10kcal · mol^{-1}。而对较不稳定的异丙基和叔丁基,则 ΔH 分别约



$$Ph_3C\cdot + O_2 \rightleftharpoons Ph_3COO\cdot \qquad (6\text{-}23)$$

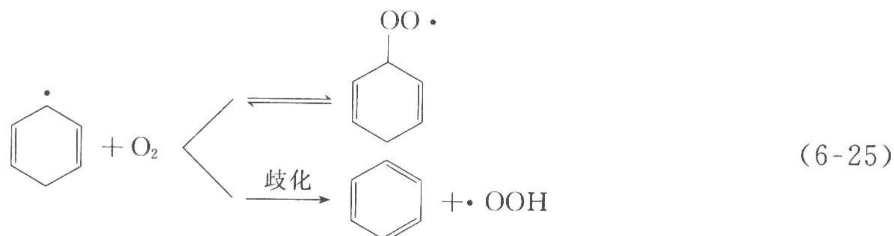
为 31kcal·mol^{-1}和−28kcal·mol^{-1}。对烯丙基和苄基，ΔH 约为 20kcal·mol^{-1}。因此对那些自由基(R·)较不稳定的脂烃而言，反应(6-4)的放热性较大，在较低温度下，逆反应十分轻微。但随着反应温度的升高，逆反应仍会变得越来越重要。逆反应中重新生成的烃基自由基经复合、歧化等导致非自由基产物和链的终止，使反应链长缩短。

反应(6-4)的可逆性的一个后果是当逆反应较严重时，烃基(R·)与氧的自由基-自由基反应的另一可能途径——歧化反应可变得重要[式(6-24)]。这特别是在



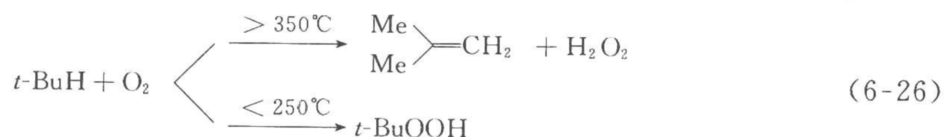
$$R\cdot + O_2 \longrightarrow HOO\cdot + \text{不饱和化合物} \qquad (6\text{-}24)$$

烃基中有易被攫取的氢原子时更易发生。如 1,4-环己二烯的自动氧化反应在 30℃时的主要产物不是氢过氧化物而是苯。这是因为生成的双烯丙自由基特别稳定，因此在稍高于室温时，与分子氧复合反应的平衡已偏向烃基一边。后者与氧进行歧化而得苯和氢过氧自由基[式(6-25)]。反应中链的载体不再是环己二烯的过氧自由基，而是氢过氧自由基(·OOH)。



(6-25)

其他烃类在较高温度反应时，因式(6-4)的逆反应变得严重，也会经与式(6-25)相似的过程得到烯烃和过氧化氢产物，而不是氢过氧化物。如叔丁烷的反应[式(6-26)]：



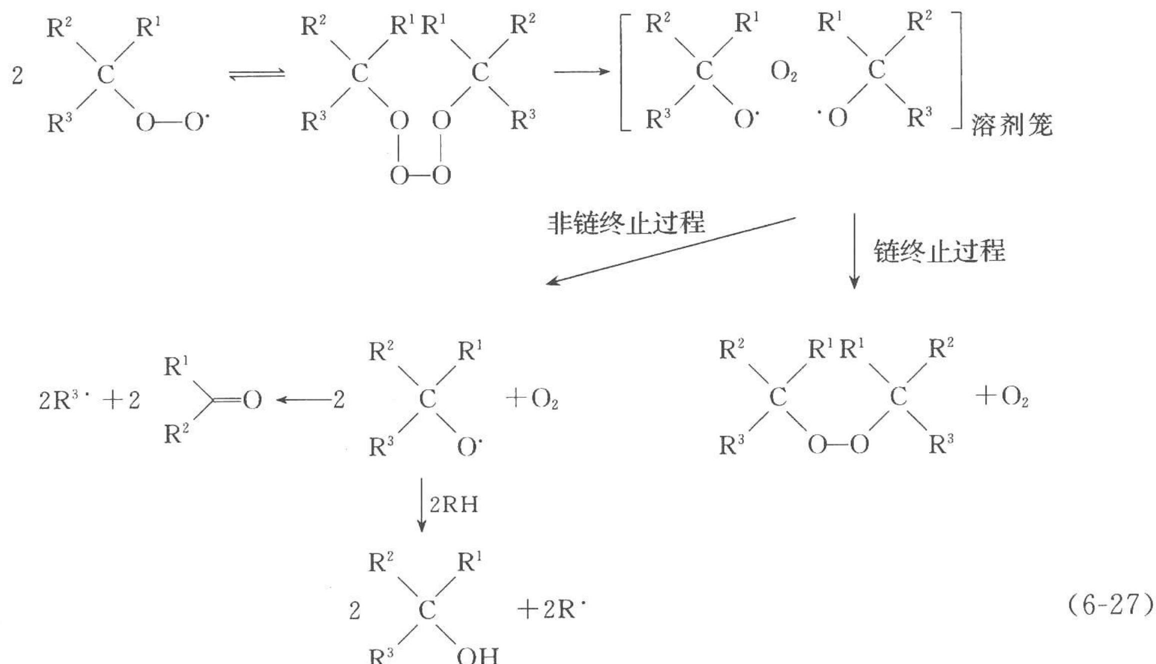
(6-26)

链增长中的另一个反应是过氧自由基从 RH 中夺氢而产生新的烷基自由基 R·[式(6-5)]。由于多数烃类中的 C—H 键能为 86～105kcal·mol^{-1}，而 ROO—H 中 O—H 键的键能为 88kcal·mol^{-1}。因此，只对含有苄基氢的化合物如甲苯($PhCH_2$—H 键能 86kcal·mol^{-1})和含有烯丙式氢的化合物(RCH ═CH—CH_2—H 键能 86kcal·mol^{-1})，反应才是轻微放热的。而一般饱和脂肪烃中的 C—H 键能，对 3°R—H 而言约为 93kcal·mol^{-1}，对 2°R—H 约为 95kcal·mol^{-1}，对 1°R—H 约为 100kcal·mol^{-1}。反应均为吸热的，吸热分别为 5kcal·mol^{-1}、7kcal·mol^{-1}和 12kcal·mol^{-1}。因此，ROO·自由基夺氢活性很低，速度常数为 10^{-3}～10^{3} L·mol^{-1}·s^{-1}；而选择性很高。它优先从苄基位和烯丙位夺氢。对饱和脂肪烃，则夺氢优先顺序为：3°R—H>2°R—H>1°R—H。

6.2.4 链终止

由于烃过氧自由基(ROO·)从烃(RH)中夺氢的反应速度很慢，过氧自由基可在反应体系中积累至较高浓度。如异丙苯的自动氧化反应中，曾用 ESR 技术检测到过氧自由基的浓度可达 8×10^{-5}mol·L^{-1}。因此两个过氧自由基相互反应而导致非自由基产物是链终止的主要反应。这个反应的机制较为复杂，但现在一般认为首先是两个过氧自由基

复合，并与四氧化物处于平衡[16~18]。四氧化物的后续分解机制取决于烃基的结构。对叔烃基过氧自由基[式(6-27)]，它们复合而成的四氧化物分解为分子氧和两个烃氧自由基，后者可以笼内复合。这一过程中得到非自由基产物：氧和烃基过氧化物，导致链终止。

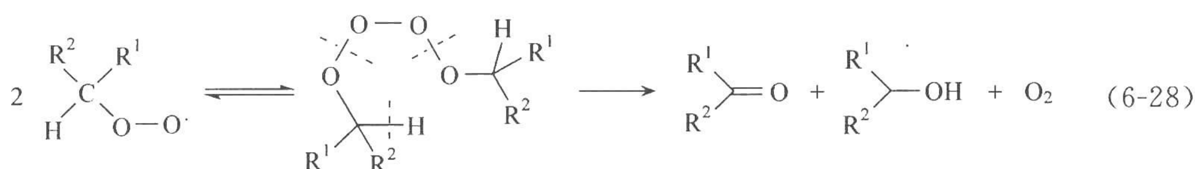


(6-27)

但在温度很高时，过氧化物又可分解为两个烃氧自由基，而导致新反应链的生成。四氧化物分解时在笼内生成的烃氧自由基亦可逸出笼外，并在溶液中发生烃氧基的典型反应。它们可以从烃(RH)中夺氢得到叔醇和烃基自由基，而引发新的氧化反应链，故不导致链终止。烃氧自由基也可以发生 β-裂解而生成酮和一个新的烃基自由基。例如，异丙苯过氧自由基的链终止过程中，有 10%经异丙苯氧自由基笼内复合为过氧化物进行，而 90%经逸出笼外的异丙苯氧自由基发生 β-裂解而得苯乙酮和甲基自由基的途径进行[式(6.27)]。

上述反应机制的一个实验证明是，当氧化反应以 $^{16}O_2$ 和 $^{18}O_2$ 混合物进行时，反应中有 ^{16}O-^{18}O 生成。这表明有四氧化物生成，而且生成的分子氧是由四氧化物的中间两个氧原子组成的。

叔烃基过氧自由基复合为四氧化物的活化能较高，因此叔烃的自动氧化的链终止反应的速度($2k_t$)也较小。异丁烷自动氧化中，t-BuOO·的 $2k_t$ 为 1.3×10^2 L·mol^{-1}·s^{-1}，而异丙苯的自动氧化中，$2k_t$ 为 6×10^3 L·mol^{-1}·s^{-1}。伯烃和仲烃复合为四氧化物的活化能较低，$2k_t$ 为 $10^6\sim10^9$ L·mol^{-1}·s^{-1}，而且四氧化物分解的方式也不同。它们的四氧化物可能是经一环状过渡态的电环反应发生分子内氢转移而分解为一分子醇和一分子酮(当 R 为仲烃基时)或醛(当 R 为伯烃基时)。同时释出氧气[Russell 机制[16]，式(6-28)]。



(6-28)

在伯烃和仲烃过氧自由基的自身相互反应中，确有预期数量的醛(酮)及醇产物生成，而没有烃基氢过氧化物(ROOH)生成。如果自动氧化反应中使用 $^{16}O_2$ 和 $^{18}O_2$ 混合物，在

产物氧气中有同位素混杂。由于四氧化物中全部电子配对，这要求分解时释出的氧为单重态。或如果释出的氧为基态三重态，则得到的醛（或酮）应为激发三重态的。这两种可能性都得到了实验证明。在某些烃过氧自由基的双分子反应中，用9,10-二苯基蒽捕获到释出的单重态氧[19]，并观测到单重态氧的发光[20]。在仲烃的自动氧化反应中，也在生成的酮的激发三重态的磷光波长上检测到微弱的发光[21,22]。这些事实都支持了式(6-28)中的电环反应机制。

自动氧化反应的速度不仅与链增长速度(k_p)有关，也取决于链终止速度($2k_t$)。伯烃和仲烃的自动氧化速度一般比叔烃慢，这不仅是因为前两者中的C—H键有较高的键能，使k_p较小，而且也是由于它们的自动氧化中，链终止反应活化能较低，链终止速度($2k_t$)较高。

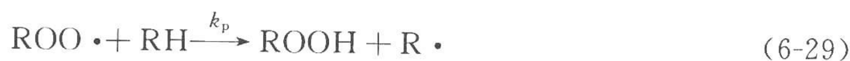
6.2.5 抗氧化剂

塑料、橡胶、燃油、润滑油、食品中的烃类和不饱和脂肪酸的自动氧化反应是导致这些材料和物质老化、变质、性能失效的原因。因此，在这些领域，防止或抑制自动氧化反应是很重要的。这可借加入抗氧化剂[23]来实现。

抗氧化剂的作用是阻碍自动氧化反应中的活性物种（自由基、氢过氧化物、催化剂等）的生成并通过捕获、分解以及络合等方式降低这些活性物种的浓度。按照抗氧化剂的作用机制，可把它们分为几类：① 链阻断型(chain-breaking)抗氧化剂（自由基捕获剂）；② 氢过氧化物分解剂；③ 金属离子络合剂。

1. 链阻断型抗氧化剂[24]

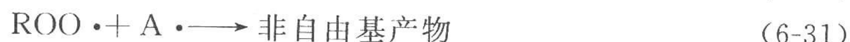
链阻断型抗氧化剂是一些好的氢原子给体，如酚类化合物。在加入反应体系后，它们(AH)可以作为氢原子给体，与被氧化的烃类(RH)竞争，向携载反应链的过氧自由基给氢，即捕获自由基，并生成稳定产物，从而阻止链的增长[式(6-29)～式(6-31)]。



$$\mathrm{ROO\cdot + RH \xrightarrow{k_p} ROOH + R\cdot} \tag{6-29}$$



$$\mathrm{ROO\cdot + AH \xrightarrow{k_A} ROOH + A\cdot} \tag{6-30}$$



$$\mathrm{ROO\cdot + A\cdot \longrightarrow} \text{非自由基产物} \tag{6-31}$$

可见，在理想情况下，一个抗氧化剂分子(AH)可以使两个携链的过氧自由基消失。同时，高效的自由基捕获剂不仅应可捕获传递主链的过氧自由基，也应能捕获传递支链反应（见6.2.7节）的烃氧自由基、氢过氧自由基(·OOH)和羟基自由基。理论上若还能捕获烃基自由基(R·)，则可使反应链长减少至0。但实际上，因R·自由基本身的二聚和歧化反应以及R·与O_2的反应都是自由基-自由基反应，一般以扩散控制速度(10^9～10^{10} $\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$)进行，因此R·不易被捕获。目前只有少数氮氧自由基可在一定程度上捕获烃基自由基R·[式(6.46)和式(6.47)]。

一个优秀的抗氧化剂应具备以下性质：

(1) AH向过氧自由基等转移氢原子的速度应远大于RH向过氧自由基转移氢原子的速度，即在式(6-29)和式(6-30)中，k_A应远大于k_p。

(2) 抗氧化剂的自由基A·不应与分子氧复合[式(6-32)]或向分子氧给氢[式(6-33)]。这两个反应将与反应[式(6-31)]竞争，而且导致活性自由基(AOO·和·OOH)

的产生，从而会引发新的反应链，使氧化继续。



$$A\cdot + O_2 \longrightarrow AOO\cdot \tag{6-32}$$



$$A\cdot + O_2 \longrightarrow A(\text{-}H) + \cdot OOH \tag{6-33}$$

（3）自由基 A· 应足够稳定，不会从 RH 夺氢，因为这也会引发新链[式(6-34)]。

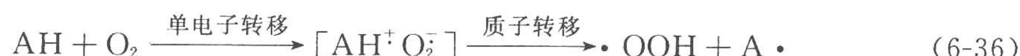


$$A\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + AH \tag{6-34}$$

（4）抗氧化剂应既不能与分子氧发生直接的氢转移反应[式(6-35)]，又具有足够高的电离势，也不会经单电子转移和后续的质子转移向氧分子给氢[式(6-36)]。因为这两种情况都导致氢过氧自由基产生，引发支链反应。



$$AH + O_2 \longrightarrow \cdot OOH + A\cdot \tag{6-35}$$



$$AH + O_2 \xrightarrow{\text{单电子转移}} [AH^{+\cdot}\, O_2^{-\cdot}] \xrightarrow{\text{质子转移}} \cdot OOH + A\cdot \tag{6-36}$$

（5）抗氧化剂应具有与使用的溶剂和反应条件相匹配的溶解度和挥发性。

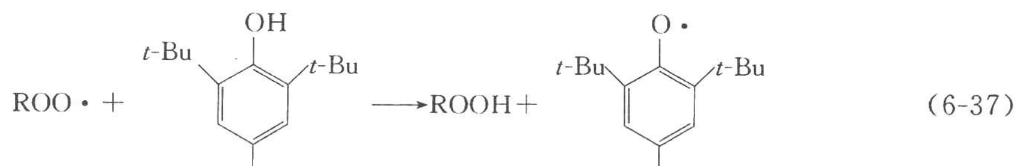
由于抗氧化剂应是好的氢原子给体，易发生 A—H 键的均裂，因此，A—H 键的离解能应较低。实际上，在结构相似的同系列的抗氧化剂（如酚类）中，抗氧化活性与 A—H 键的离解能常成反比。

由于好的抗氧化剂必须同时具备上述各种性质，因此好的自由基捕获剂不一定也是好的抗氧化剂。

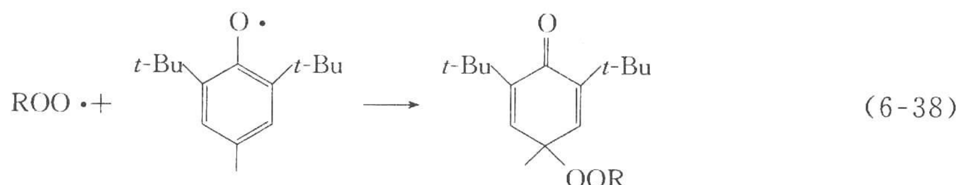
目前应用较多的链阻断型抗氧化剂（自由基捕获剂）主要有几类。

1）酚类抗氧化剂[25,26]

其中特别重要的是在酚羟基的邻、对位有大位阻基团的酚。如 2,6-二叔丁基对甲酚，商用名为 BHT（是不规范的俗名“butylated hydroxytoluene”的缩写）。它与过氧自由基的反应按式(6-37)进行：



产生的酚氧自由基中，氧原子上的自旋密度向苯环（主要是邻、对位）去局部化。同时，因分享了部分自旋密度而对外来自由基的进攻较为敏感的邻、对位又有大位阻基团的立体屏蔽，因此在热力学和动力学上都很稳定。它不能从 RH 上夺氢，也不与基态氧反应，但它可与另一过氧自由基在位阻较小的对位偶联，生成中性产物，从而使酚消耗并导致第二个过氧化物反应链的终止[式(6-38)]：



酚类抗氧化剂一般不是烃基自由基(R·)的有效捕获剂。

在体系中加有引发剂以保持稳定的引发速度时，如果也加入酚类抗氧化剂，反应中氧的吸收与时间的关系图如图 6.5 中的曲线 2。把 2 的直线部分外推至横坐标轴可得诱导期的长度。如果引发速度 R_i 已知，由诱导期长度可以求出用酚来抑制反应的化学计量关系。在反应被强烈抑制的时间段内，吸氧速度为

$$-\frac{d[O_2]}{dt}=\frac{k_p[RH]R_i}{nk_A[ArOH]} \tag{6-39}$$

式中，k_p 为链增长反应速度常数(烃过氧自由基从 RH 夺氢反应的速度)；R_i 为引发速度；n 为抑制反应的化学计量关系(如上述，对 BHT，$n=2$)；k_A 是酚捕获过氧自由基的速度常数[式(6-30)]。如果 k_p、R_i 和 n 均已知，则可由分析反应被强烈抑制时间段内曲线的形状求 k_A。关于过氧自由基和烷氧自由基从酚类夺氢的速度常数 k_A，已有较多报道[27,28]。如叔丁氧基(t-BuO·)对一些酚类的夺氢速度常数[29]为 $10^3\sim10^6\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$(30℃时对 BHT，$k_A$ 为 $1.4\times10^4\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，对 α-生育酚为 $3.2\times10^6\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$)。

可以看到，k_A 确实比 k_p(多为 $10^{-3}\sim10^2\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$)大得多。因此，只需很小浓度的酚就可以抑制氧化反应。此外，酚上的取代基的电性效应对酚的抗氧化活性有很大影响。邻、对位的给电子基增强抗氧化性。过氧自由基从取代苯酚和 2,6-二叔丁基苯酚夺氢速度的 Hammett ρ^+ 值分别为-1.5 和-1.1。这至少部分是因为给电子基使酚羟基的 O—H 键离解能降低。如苯酚的 O—H 键离解能为 $84.1\,kcal\cdot mol^{-1}$，而对甲氧基苯酚的为 $78.1\,kcal\cdot mol^{-1}$。

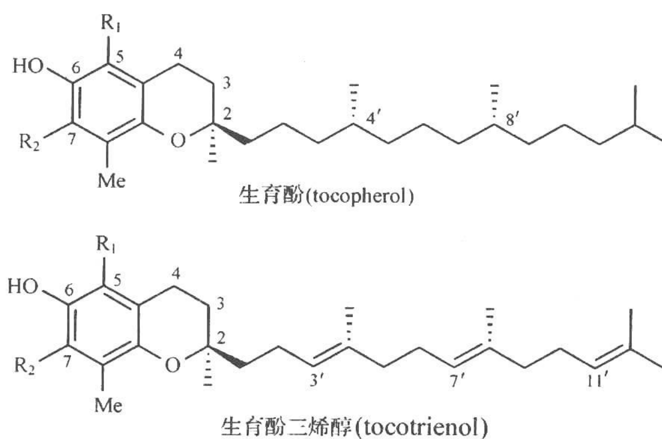
酚羟基邻位至少应有一个大位阻基团，但如对位的甲基被叔丁基取代却会使抗氧化性减弱。

大位阻酚类被广泛用为塑料、橡胶、合成纤维、燃油、润滑油和食品的抗氧化剂。

在自然界存在着很多种类的天然酚类抗氧化剂[30,31]。如维生素 E、黄酮、异黄酮、黄酮醇、儿茶酚、丁香酚、羟基香豆素类、磷脂类、羟基肉桂酸类、胡萝卜素类、维生素 C、辅酶 Q10 等及它们的衍生物和异构体。它们在保护生物机体抵抗自动氧化引起的组织损伤，即氧化应激(oxidative stress)方面起着重要作用。

“维生素 E”是一组共 8 个类似结构的化合物的总称[32~33]。其中 4 个生育酚(α-，β-，γ-，δ-tocopherols)都含有色满醇(chromanol)环，但在 5-，7-，8- 位上，甲基取代情况不同。在色满醇环的 2 位上都有一个含 16 个碳的饱和植基(phytyl)侧链。这 4 个生育酚在 C-2，C-4′，C-8′上有 3 个手性碳，天然生育酚中这 3 个碳都是 R-构型。另有 4 个相应的生育酚三烯醇(α-，β-，γ-，δ-tocotrienol)，它们与相应的生育酚在色满醇环上有相同的甲基取代，但在 C-2 上有一个含 16 个碳原子的不饱和侧链，其中双键位于 C-3′、C-7′、C-11′(图 6.6)。

抗氧化活性源于色满醇环上 6-位酚羟基在自动氧化反应中向烃过氧自由基给氢的能力。向过氧自由基给氢后生成的酚氧自由基还可与另一个烃过氧自由基加成而得非自由基产物，因此一个维生素 E 分子的消耗可以终止两个氧化反应链。维生素 E 各异构体的相对抗氧化能力取决于芳环上甲基的取代方式。侧链对抗氧化活性没有影响，但用于与脂质体连接并抑制维生素 E 在脂质膜之间的转移。八个异构体中，α-生育酚(α-tocopherol)和 α-生育三烯醇(α-tocotrienol)的试管内抗氧化能力最强。α-生育酚也是目前已知最强的抑制脂质氧化(脂质中的多不饱和脂肪酸的氧化，见 6.2.6)的抗氧化剂之一。只是最近，才出现了性能超过 α-生育酚的新型的合成抗氧化剂[34]。这种强抗氧化性是由 α-生育酚的特殊结构决定的。酚羟基对位的烷氧基和芳环上的几个甲基作为给电子基增强了抗氧化活性，使 k_A 加大。为了更好地发挥烷氧基的给电性，烷氧基中的烷基应与苯环共平面。但在一般多取代酚中，3-、5-位上的取代基阻碍了此种共平面性。例如，对-甲



生育酚/生育三烯醇	R_1	R_2	试管内相对抗氧化性/%
α-	Me	Me	100
β-	Me	H	71
γ-	H	Me	68
δ-	H	H	28

图 6.6　生育酚三烯衍生物的抗氧化性

氧基四甲基酚的抗氧化性就不如对-甲氧基三甲基酚强。但在维生素 E 中,烷氧基中的烷基被置于一个六节环中,从而大大改进了共轭。

α-生育酚在向烃过氧自由基给氢中生成的酚氧自由基可被维生素 C 还原而再生为 α-生育酚。因此,在维生素 C 存在时,两者可表现出协同的抗氧化能力。

α-生育酚不溶于水,而溶于油、丙酮、乙醇、乙醚等有机溶剂。

2）芳香族仲胺型抗氧化剂[23, 35]

除了酚以外,芳香仲胺和杂环仲胺类也是有效的链阻断型抗氧化剂,典型的是二苯胺衍生物和对苯二胺衍生物。如 *N*-苯基-*N*′-(1,3-二甲基)丁基对苯二胺和 4,4′-双(α,α-二甲苄基)二苯胺(AO-445)(图 6.7)。

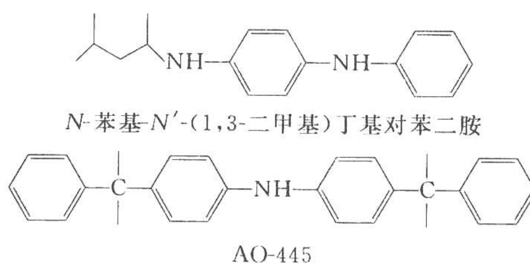
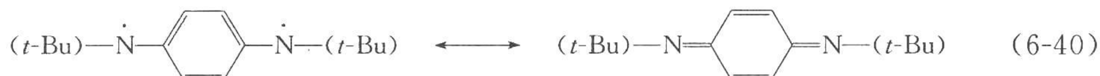


图 6.7　仲胺型抗氧化剂

这些仲胺在稳定易氧化的有机物方面往往是比酚类更有效的抗氧化剂。但由于芳胺的毒性和致癌性,它们的应用正受到越来越多的限制。另一个缺点是很多商品仲胺抗氧化剂是有色物质并在被氧化后生成深色产物,对被保护材料的外观有影响。

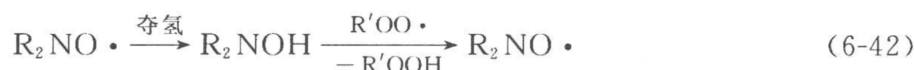
由于芳胺氧化时生成的产物很复杂,对它们的抗氧化作用的详细反应机制不如对大位阻酚类的抗氧化机制了解得那样清楚。它们的抗氧化作用也是由于有一个较弱的 N—H 键,因此可以对过氧自由基作为氢原子给体。芳胺被过氧自由基夺氢后,生成与酚

氧自由基类似的稳定的自旋去局部化的胺基自由基，它从烃(RH)夺氢的活性也很低。*N*,*N*′-二叔丁基对苯二胺可捕获两个过氧自由基，而生成醌亚胺[式(6-40)]。



已知二苯胺在抑制异丙苯在68.5℃进行的自动氧化反应时，可分离到20%的二苯基氮氧自由基，这是由氨基自由基被过氧自由基氧化而生成的[式(6-41)]。氮氧自由基亦可从烃基夺氢而生成羟胺，后者可再被过氧自由基夺氢而终止另一个氧化反应链，同时使氮氧自由基再生[式(6-42)]。这是芳香仲胺比酚类具有更强的抗氧化能力的一个原因。

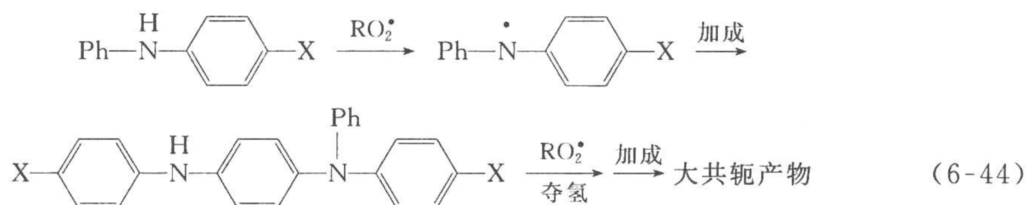






氮氧自由基也可捕获一个烃基自由基[式(6-43)]，不过这一反应的速度常数比烃基自由基自身的二聚以及与氧的反应要小[24]。如在苯乙烯的氧化中，k_0 只是苯乙基自由基与氧复合的速度常数的十分之一。但在供氧量不足的情况下，式(6-43)的反应可获得重要的应用。例如，二(4,4′-二甲氧基)苯基氮氧自由基可作为AIBN引发的苯乙烯的聚合反应(60℃)的抑制剂。

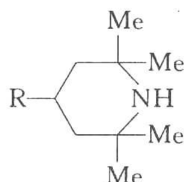
二苯胺自由基亦可与另一分子二苯胺加成而使氨基N原子与后者的苯环在对位连接。加成的产物可再被过氧自由基夺氢，得到的胺基自由基可再加成并继续此种反应而得深色的大共轭氧化产物[式(6-44)]。



除了上述氮氧自由基、醌亚胺以及复杂的大共轭产物外，还发现芳香仲胺可氧化为硝酮等产物。

3) 阻碍胺类[36,37]

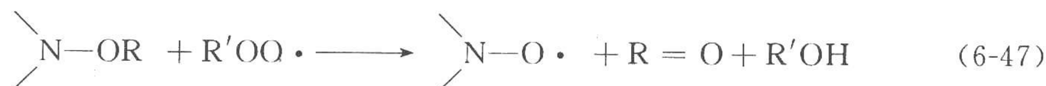
阻碍胺类是一类较新的抗氧化剂，实际上可归之为光稳定剂。多数商品阻碍胺光稳定剂是2,2,6,6-四甲基六氢吡啶的衍生物。在氨基的对位可接有不同侧链。



它们通过下述反应序列起抗氧化作用。







因此阻碍胺是通过它被过氧自由基氧化而生成的氮氧自由基的捕获自由基能力来起抗氧化作用的。氮氧自由基既可以捕获烃基自由基，又可以捕获过氧自由基，使链增长的两个反应都被终止。实际上，氮氧自由基要与氧竞争来与烃基自由基反应，而 >N—OR 则要与 RH 竞争来与过氧自由基反应。从上述反应系列可见，氮氧自由基并不消耗，因此它们在低浓度时即可有效抑制自动氧化。

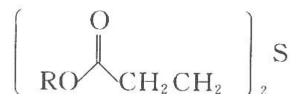
2. 氢过氧化物分解剂[23]

氢过氧化物分解剂(hydroperoxide decomposer)通过非自由基反应途径与烃基氢过氧化物反应，并把后者分解为稳定产物(通常是醇)。而氢过氧化物的热解和光解是产生羟基和烷氧自由基的来源，正是这些自由基引发链反应或者导致支链反应。

主要的氢过氧化物分解剂有两类，即二价硫化合物和三价磷化合物。

1）二价硫化合物

主要是硫醚和硫醇。如硫二丙酸酯(dialkyl ester of thiodipropionic acid)。

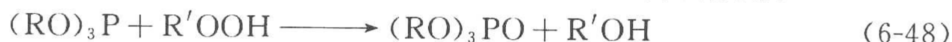


它在与氢过氧化物反应时可以生成一系列不同产物，如硫醇、亚磺酸、磺酸、三氧化硫、烃硫基硫醇(RSSH)等。其中，硫醇、亚磺酸、烃硫基硫醇等二价和四价硫化合物还可继续经非自由基反应，化学计量地分解氢过氧化物。而亚磺酸、磺酸、三氧化硫等作为质子酸或 Lewis 酸也可催化氢过氧化物分解为非自由基产物。因此，1mol 的硫二丙酸酯可以分解至少 20mol 的氢过氧化物。

此种硫醚类抗氧化剂如在低温单独使用时，不是较强的抗氧化剂。但在与大位阻酚类配合使用并在较高温度使用时，有很高的抗氧化性。这种把链阻断型和氢过氧化物分解剂型抗氧化剂联合使用的混合抗氧化剂已广泛用作聚烯烃及其他塑料的稳定剂。

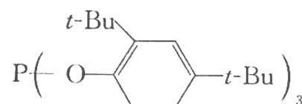
2）三价磷化合物[38]

主要是亚磷酸酯。它们把氢过氧化物还原为醇，而自己被氧化为磷酸酯。



$$(RO)_3P + R'OOH \longrightarrow (RO)_3PO + R'OH \tag{6-48}$$

如果亚磷酸酯中的烃基 R 是脂基或无邻位位阻基团的苯基，则较易水解。应避免在使用中遇水或有高湿度，也可以在使用时加入少许三乙胺等碱，以抑制水解。但如烷基 R 是有位阻基团的苯基，如亚磷酸(2,4-二叔丁基苯)酯，则有很强的抗水解能力。



三价磷抗氧化剂也时常与酚类抗氧化剂配合使用。实际上，把氢过氧化物分解剂与自由基捕获剂配合使用的效果要超过两者单独使用时的抗氧化作用之和。

3. 金属离子去活化剂[39,40]

具有稳定性相近的两种价态的金属离子，如 Cu(Ⅱ)/Cu(Ⅰ)、Co(Ⅲ)/Co(Ⅱ)、

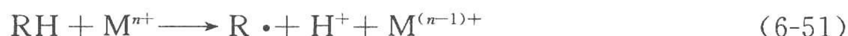
Mn(Ⅲ)/Mn(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)等，可与氢过氧化物发生单电子转移反应而使过氧化物分解，产生烃过氧自由基和烃氧自由基，从而引发主链和支链氧化反应[式(6-49)和式(6-50)]。金属离子有时还可与烃类受体(RH)直接发生单电子转移反应而产生烃基自由基，从而对引发做出贡献[式(6-51)]。但这一反应对促进自动氧化反应的作用一般不如对氢过氧化物进行氧化与还原[式(6-49)和式(6-50)]的作用大。



$$ROOH + Fe(\text{Ⅱ}) \longrightarrow RO\cdot + OH^- + Fe(\text{Ⅲ}) \tag{6-49}$$



$$ROOH + Fe(\text{Ⅲ}) \longrightarrow ROO\cdot + H^+ + Fe(\text{Ⅱ}) \tag{6-50}$$



$$RH + M^{n+} \longrightarrow R\cdot + H^+ + M^{(n-1)+} \tag{6-51}$$

因此，这些具有氧化/还原活性的金属离子的存在会促进自动氧化反应。例如电缆和电线中的铜对外部聚烯烃绝缘层有严重的促进氧化降解的作用。在材料中加入能与金属离子配位的较好配体，可以使金属离子失活，抑制它们对自动氧化反应的促进作用。配体对金属离子的螯合使金属离子的氧化态与还原态之间的电位差加大，使它们通过氧化与还原从氢过氧化物产生自由基的能力降低。螯合还使金属离子与氢过氧化物的结合减弱，这也削弱了金属对氧化反应的催化作用。在高聚物材料、汽油和食品中常用的一些金属离子去活化剂如图 6.8 所示。

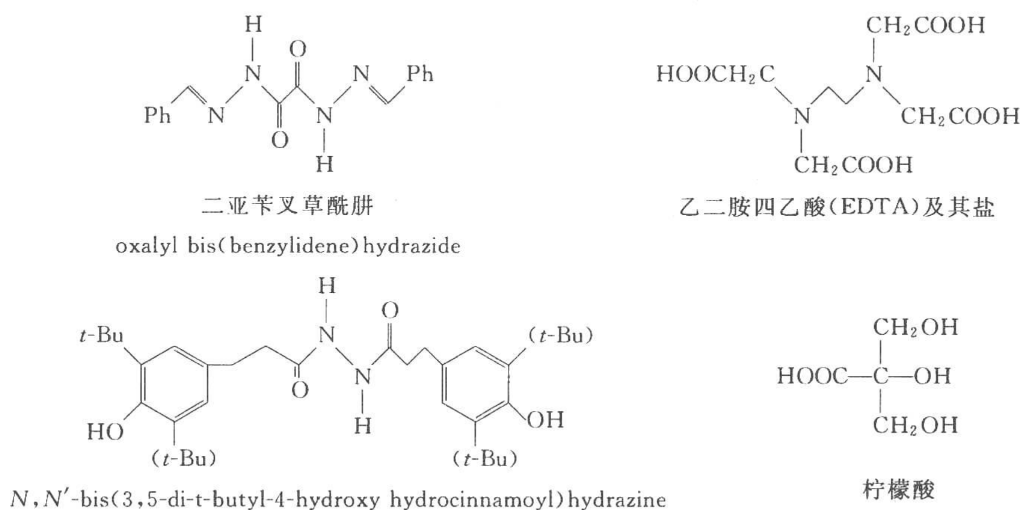


图 6.8　金属离子去活化剂

6.2.6　多不饱和脂肪酸的自动氧化[41~47]

不饱和脂肪酸(unsaturated fatty acid，UFA)及其衍生物是重要的天然产物。它们在生物学中起重要作用，是生物膜的重要组分。如亚油酸(9，12-十八二烯酸)是哺乳动物细胞膜中的主要不饱和脂肪酸。UFA 在工业生产等方面也有很多实际应用。例如作为食用油和工业润滑剂的植物油的主要成分是不饱和脂肪酸的甘油三酯。

单不饱和脂肪酸分子中只有一个烯键，而多不饱和脂肪酸分子中则含有多个不共轭的烯键。无论是单或多不饱和脂肪酸中，这些 C ═C 双键都是顺式构型的。图 6.9 中为一些常见的不饱和脂肪酸。

单不饱和脂肪酸中，双键两旁的烯丙式 C—H 键上可发生夺氢反应而生成烯丙式自由基，并发生缓慢的自动氧化。如油酸可在 C-8 或 C-11 上被夺氢而生成四种自由基中间体，它们可分别与氧复合再从另一分子油酸夺氢(链转移)而得四种不同的氢过氧化物(图 6.10)。

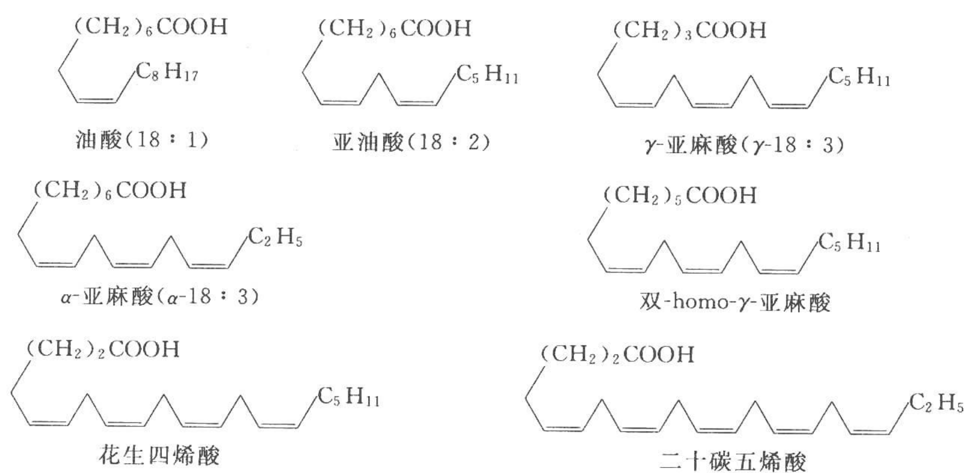


图 6.9　常见的不饱和脂肪酸

$C_7H_{15}H_2C$ 11 8 $CH_2(CH_2)_6COOR$

$C_7H_{15}HC^{\cdot}$ 11 8 $CH_2(CH_2)_6COOR$

$C_7H_{15}HC$(OO·) 11 8 $CH_2(CH_2)_6COOR$

$C_7H_{15}HC$(OOH) 11 8 $CH_2(CH_2)_6COOR$

$C_7H_{15}HC$ 11 8 $CH_2(CH_2)_6COOR$ (·)

$C_7H_{15}HC$ 11 8 $CH_2(CH_2)_6COOR$ (OO·)

$C_7H_{15}HC$ 11 8 $CH_2(CH_2)_6COOR$ (OOH)

$C_7H_{15}H_2C$ 11 8 $\dot{C}H(CH_2)_6COOR$

$C_7H_{15}H_2C$ 11 8 $CH(CH_2)_6COOR$ (OO·)

$C_7H_{15}H_2C$ 11 8 $CH(CH_2)_6COOR$ (OOH)

$C_7H_{15}H_2C$ 11 8 $CH(CH_2)_6COOR$ (·)

$C_7H_{15}H_2C$ 11 8 $CH(CH_2)_6COOR$ (OO·)

$C_7H_{15}H_2C$ 11 8 $CH(CH_2)_6COOR$ (OOH)

图 6.10　油酸的自动氧化

亚油酸及其酯有两个双键，它们的自动氧化比油酸容易得多，主要的反应位点是两个双键之间的双重烯丙式(double allylic)碳原子。它的 C—H 键能很低。反应产物是分别在 C-9 和 C-13 上生成的两种氢过氧化物。两者中的两个双键又分别有顺式-，反式(*cis* - *trans* -)和反式-，反式(*trans* -，*trans* -)两种构型，因此共有四种产物，为两组立体异构体。图 6.11 中以氧捕获 C-9 的反应途径为例说明了生成两种异构体的原因。

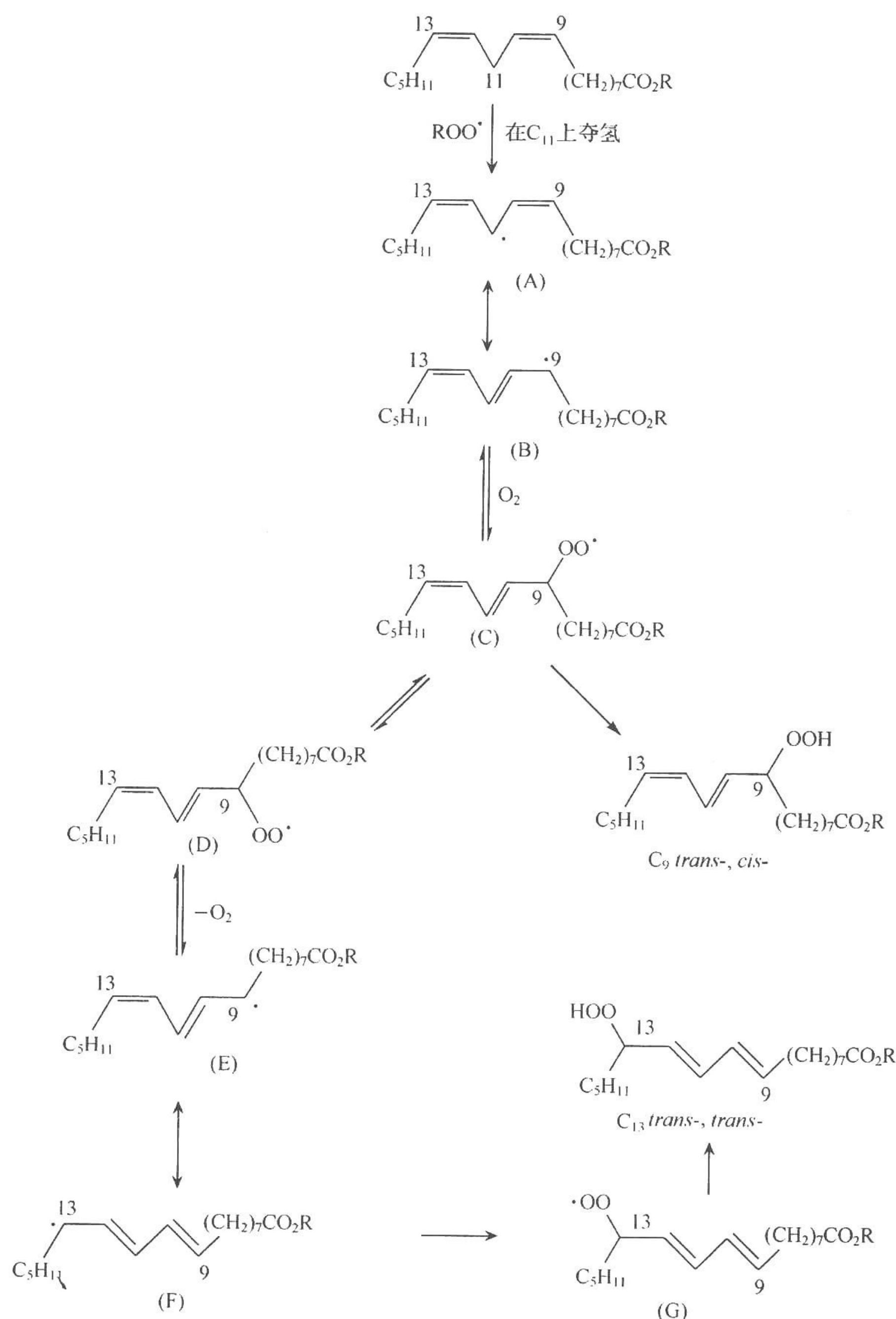


图 6.11　亚油酸自动氧化中的部分反应途径

在 C_{11} 上夺氢后生成的双烯丙式自由基中，由于自旋密度向两边双键的去局部化，C_9～C_{13}间的 4 个键都具有部分双键性质。这些部分双键的自由旋转有很高的位垒，因此构型不会改变。当氧在 C_9 上捕获此自由基后，得到一个双键为 *trans* -，*cis* -构型的过氧自由基(C)。它可以从另一分子亚油酸夺氢而得 C_9 氢过氧化物。由于氧对烃基自由基

加成的可逆性，这一 *trans-*，*cis-* 的 C_9 过氧自由基亦可在经绕 C-9～C-10 单键的自由旋转后发生 β-裂解，脱去氧分子而成为一个新的戊二烯基自由基 F。氧分子在 C-13 上捕获它以后再夺氢即得 *trans-*，*trans-* 的 C-13 氢过氧化物。同样，如果在最初的双烯丙自由基生成后，氧分子是在 C-13 上捕获它，则过氧自由基经夺氢可得 *cis-*，*trans-* C-13 氢过氧化物。这一过氧自由基也可经绕 C-12～C-13 单键的自由旋转—脱去氧分子—氧分子在C-9捕获戊二烯基自由基这一过程，而得 *trans-*，*trans-* 的 C_9 氢过氧化物。

抗氧化剂的存在对反应有一定的影响。在脂肪酸两个双键中间的 CH_2 被夺氢生成自由基后，氧的捕获既可发生于两个双键外端的碳原子而生成戊二烯基的过氧自由基（如图 6.12 中的 B 和 C），也可以发生于中间的双烯丙式碳原子上，如图 6.12 中的 A。在后一种情况中，生成双键不共轭的双烯丙式氢过氧化物。实际上，氧捕获中心碳原子是动力学控制产物，而捕获双键外端碳原子生成的戊二烯基过氧自由基更为稳定，是热力学控制产物。由于氧捕获反应的可逆性，反应的平衡最终移向热力学控制产物。因此，在无外加抗氧化剂时，只得到前述的双键共轭的戊二烯基氢过氧化物产物。但在有较高浓度的抗氧化剂存在时，动力学控制的双烯丙式过氧自由基（图 6.12 中的 A）可以快速地从抗氧化剂夺氢，从而抑制了它脱氧分子的反应，此时可以得到双烯丙式氢过氧化物为产物。

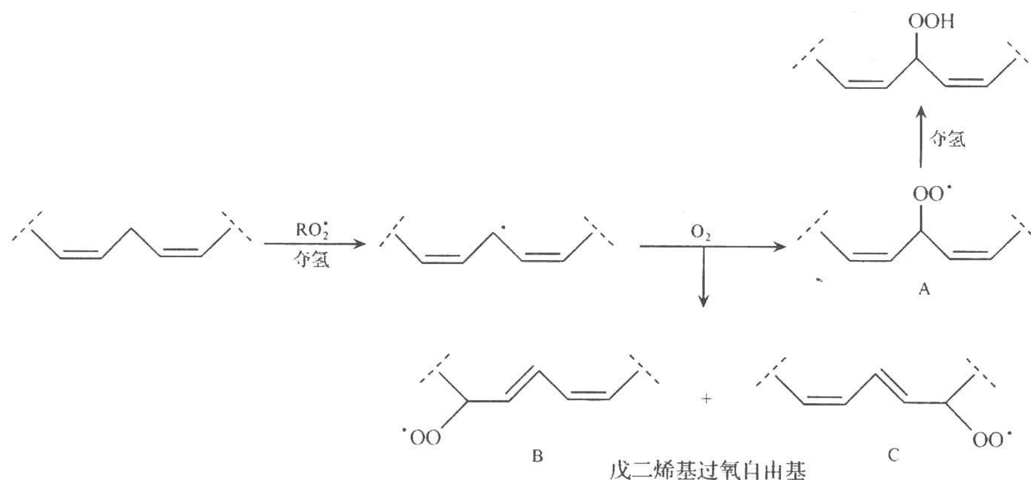


图 6.12　戊二烯基过氧化物的形成过程

当脂肪酸的不饱和度继续增加时，它们对自动氧化的活性随之升高，表现为链增长的反应速度常数（k_p）变大，而链长变长。例如，在相同条件下，对 18:2 脂肪酸（一个双烯丙式 CH_2），链长为 60（每一次引发导致 60 个分子被氧化），而对 20:4 脂肪酸（三个双烯丙式亚甲基），链长为 200。而亚油酸甲酯和亚麻酸甲酯的 k_p 各为 31 和 59 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$，两者的可氧化性（oxidizability）之比为 1 : 1.95。因此，仅含一个不饱和键的脂肪酸一般仅在高温下才能自动氧化，而含多个不饱和键的脂肪酸，如亚油酸和亚麻酸，则在室温即发生自动氧化。

不饱和度增加的另一个结果是产物趋于复杂化。具有三个或四个双键的多不饱和脂肪酸的一个新反应途径是发生分子内环化反应而生成环状结构的中间体，见图 6.13。产物为氢过氧基过氧化物或羟基环氧乙烷。

具有 4 个双键的脂肪酸如花生四烯酸的自动氧化反应还可通过过氧环状中间体（内过氧化物）产生前列腺素（PG）的类似物（图 6.14）。在细胞内，花生四烯酸在环氧化酶的

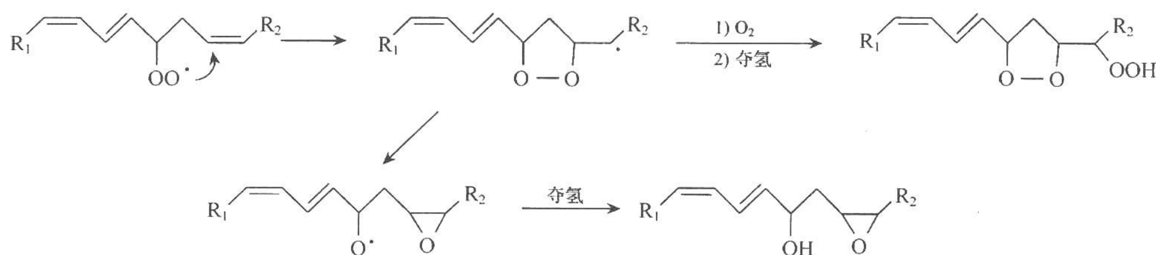


图 6.13　不饱和三烯氧化产物的形成过程

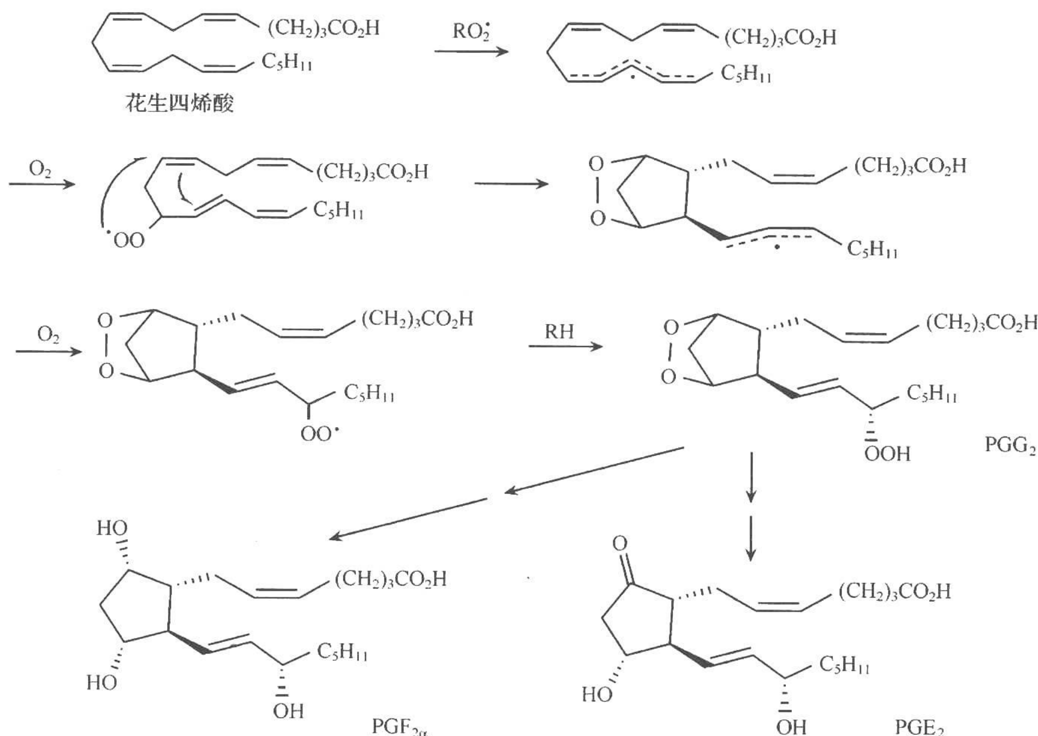


图 6.14　花生四烯酸氧化产物的形成过程

作用下氧化为前列腺素 PGG_2[43]。酶的作用是限定最初在脂肪酸上夺氢的位点，控制氧进攻时的立体化学，并避免无酶氧化反应中的一些副反应。其中一个副反应是从内过氧化物裂解而得丙二醛。这是含有 3 个以上双键的脂肪酸自动氧化反应中常见的产物(图 6.15)。

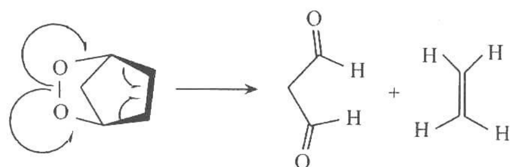


图 6.15　含三个以上双键脂肪酸自动氧化反应中常见产物

磷脂是构成细胞膜的基本物质。它们含有多不饱和脂肪酸。从上可见，多不饱和脂肪酸的自动氧化中，会产生损伤细胞膜的自由基。人体内低密度脂蛋白(low density lipoprotein，LDL)所含的多不饱和脂肪酸的自动氧化也与炎症、肿瘤、动脉粥样硬化等病理现象有关[41，44]。但另一方面，不饱和脂肪酸的自动氧化也导致前列腺素和白三烯(leukotriene)等重要的生物活性物质的生源合成。在生产和生活中，多不饱和脂肪酸的自动氧化也有重要意义。食品的酸败是由其中的多不饱和脂肪酸的氧化引起的，因此食品工业中对各种抗氧化剂的使用很关心[48]。植物油用作润滑油和燃油时，不饱和脂肪酸的氧化导致使用性能的下降。一些所谓“干性油”，如亚麻仁油，是不饱和脂肪酸(如亚油酸和亚麻酸)的

甘油酯，它们常用作油漆和清漆中的组分。它们变干和硬化的过程实际上是自动氧化，且这些自动氧化常可为金属催化剂加速[49]。

6.2.7 支链反应

自动氧化中生成的氢过氧化物可经热解和光解产生烃氧自由基和羟基自由基。它们也可以从反应物夺氢而进入链增长反应，使自由基链增殖，反应加速[式(6-52)～式(6-54)]。这些在式(6-2)～式(6-8)中的主链反应之外的链引发和增长反应称为支链反应(chain branching)。



$$ROOH \longrightarrow RO\cdot + \cdot OH \quad (6\text{-}52)$$



$$RO\cdot + RH \longrightarrow ROH + R\cdot \quad (6\text{-}53)$$



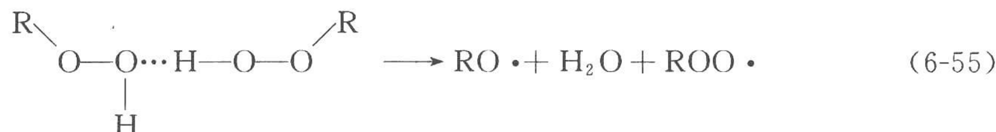
$$\cdot OH + RH \longrightarrow H_2O + R\cdot \quad (6\text{-}54)$$

支链反应的严重程度取决于反应条件和氢过氧化物的稳定性。

对脂肪族氢过氧化物，稳定性顺序为：叔烃基＞仲烃基＞伯烃基(氢过氧化合物)。吸电子取代基使稳定性下降，而甲基则使稳定性升高。烯丙式和苄基型氢过氧化物较为稳定，而且这些烯丙式和苄基型烃类反应物的 C—H 键能较低，易被夺氢而产生烃基自由基，因此它们的自动氧化一般在较低温度下进行，这也有利于氢过氧化物的保存和积累。这些反应物(如异丙苯)的氧化中，氢过氧化物产量一般较高。

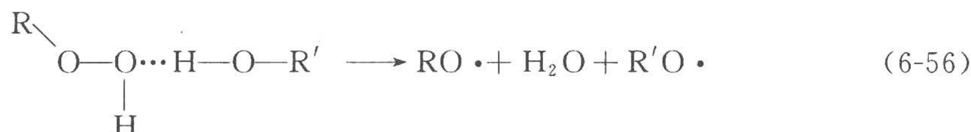
氢过氧化物的分解可为酸、碱、金属离子和自由基等催化[50]。

氢过氧化物本身作为过氧醇具有一定的酸性，因此可以催化自身的分解。

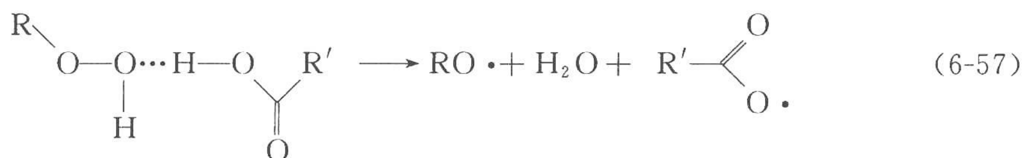


$$\longrightarrow RO\cdot + H_2O + ROO\cdot \quad (6\text{-}55)$$

其他醇类和羧酸也可以催化氢过氧化物的分解。

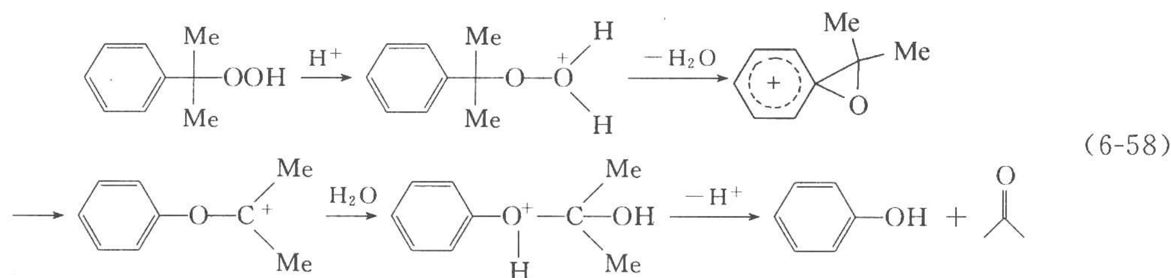


$$\longrightarrow RO\cdot + H_2O + R'O\cdot \quad (6\text{-}56)$$



$$\longrightarrow RO\cdot + H_2O + R'COO\cdot \quad (6\text{-}57)$$

较强的无机酸则可使氢过氧化物被质子化而导致分解。一个典型的例子是异丙苯氢过氧化物经 Hock 重排分解为苯酚和丙酮。这是一个重要的工业过程[10, 51]。



(6-58)

碱可与伯烃和仲烃的氢过氧化物进行反应，但不与更为稳定的叔烃基氢过氧化物

反应。



$$ROOH + B^- \longrightarrow ROO^- + BH \qquad (6\text{-}59)$$



$$ROO^- + ROOH \longrightarrow RO^- + ROH + O_2 \qquad (6\text{-}60)$$

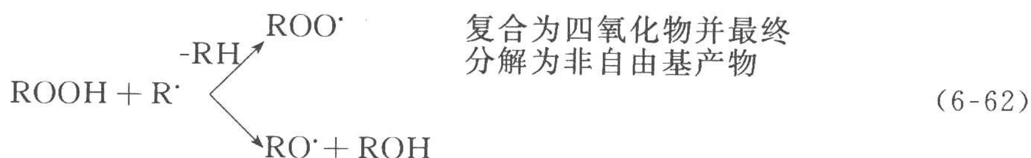


$$RO^- + ROOH \longrightarrow ROH + ROO^- \qquad (6\text{-}61)$$

式(6-60)和式(6-61)构成链式反应。

这种碱催化的 ROOH 分解，与上述无机酸催化的分解一样，不导致自由基生成和氧化反应链的分支。

自由基亦可导致氢过氧化物的分解。

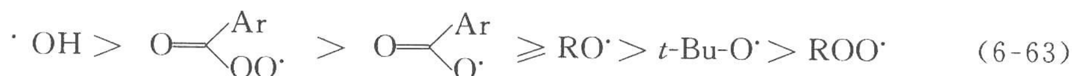


具有可变价态的金属离子可以催化 ROOH 的分解，导致支链反应的发生(见 6.2.8 节)。

除了式(6-5)中的反应以外，过氧自由基还可以参与其他一些反应。

1. 对烯烃的加成

当反应物分子中存在 C═C 双键时，ROO·除可以从烯丙式碳原子的 C—H 键上夺氢而导致链增长外，也可对双键进行加成。但因 ROO·对双键加成的活性甚低，这一般只是次要的副反应。已知各类氧自由基对 C=C 加成的相对活性顺序为



但当烯烃分子中没有可被 ROO·夺取的烯丙式氢时，ROO·对双键的加成可成为主要反应。如在苯乙烯的自动氧化中，发生与氧的共聚(图 6.16)，当反应体系中氧压高于大气压时，会高产率地生成苯乙烯与氧的高相对分子质量的 1∶1 共聚物。

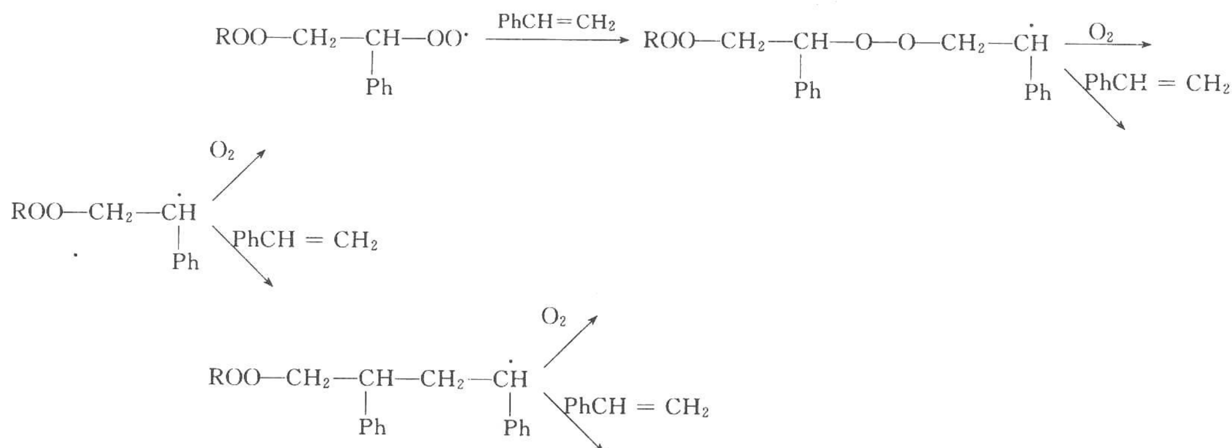
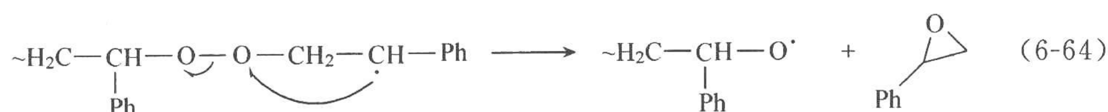
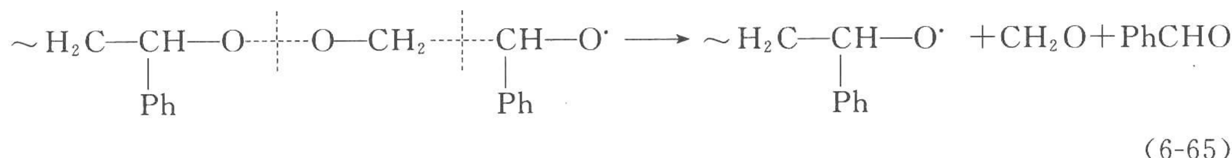


图 6.16 苯乙烯与氧的共聚及其分解反应

当氧压较低时，聚合物中会含有较多的苯乙烯单元，而且由于此时聚乙烯自由基寿命较长，可经环状过渡状态发生快速的分子内自由基取代反应——S_Hi 反应而生成环氧化合物和烃氧自由基[式(6-64)]。而得到的烃氧自由基中，如果有苯乙烯和氧交替存在时，



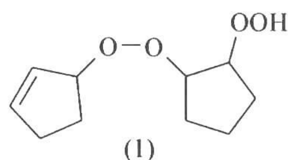
则此聚合物链可再经一系列β-裂解而分解，得苯甲醛和甲醛产物。因此在氧压较低时，会有较大量的低相对分子质量产物包括环氧化物、苯甲醛和甲醛生成，它们的相对产量与氧压等反应条件有关[52~53]。



(6-65)

对其他易聚合的烯烃，如α-甲基苯乙烯，丙烯酸甲酯，α-甲基丙烯酸甲酯等，亦会在自动氧化反应中生成聚合物产物，不过相对分子质量一般较低。即使是对含有烯丙式C—H键的简单烯烃，也会发生一定程度的过氧自由基加成，产生环氧乙烷和聚合产物。如环戊烯的自动氧化中，除得到3-氢过氧化物以外，也有约20%的反应经ROO·的加成途径进行而给出环戊烯环氧化物和二聚的氢过氧过氧化物(1)。

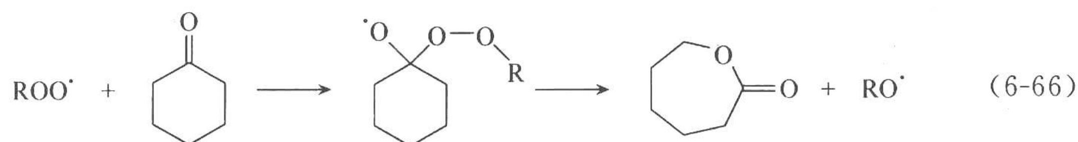
对某些烯烃，如丁二烯、乙烯基炔、二乙烯基炔等，它们与氧生成的共聚物易爆炸，因此极为危险。



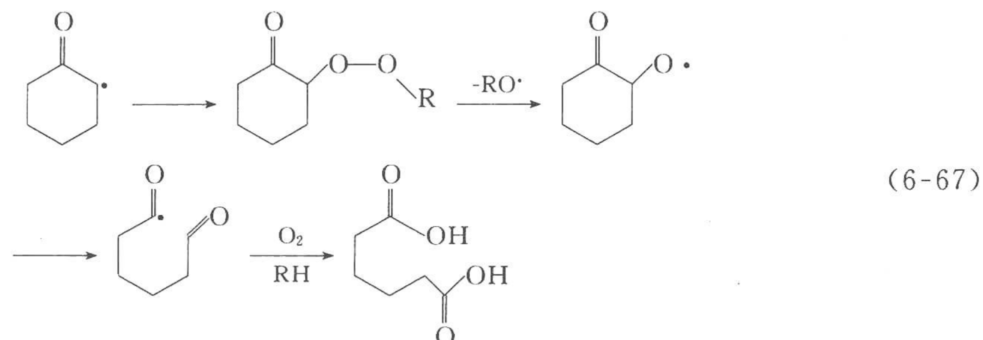
(1)

2. 对羰基的加成

ROO·亦可与羰基加成，使酮发生自由基机制的Baeyer-Villiger氧化[式(6-66)]。



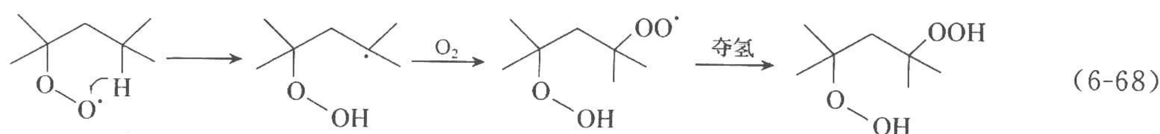
但在酮的自动氧化中，因在α位夺氢，更常见的副反应是ROO·进攻此位，导致氧化为羧酸[式(6-67)]：



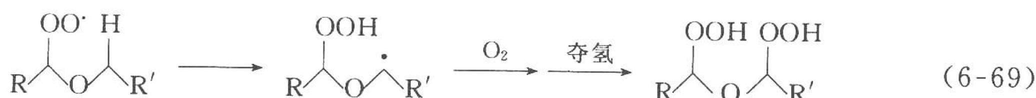
3. 分子内夺氢反应

在具有较长柔性碳链的反应物中，过氧自由基可以通过环状过渡状态从分子内夺氢，

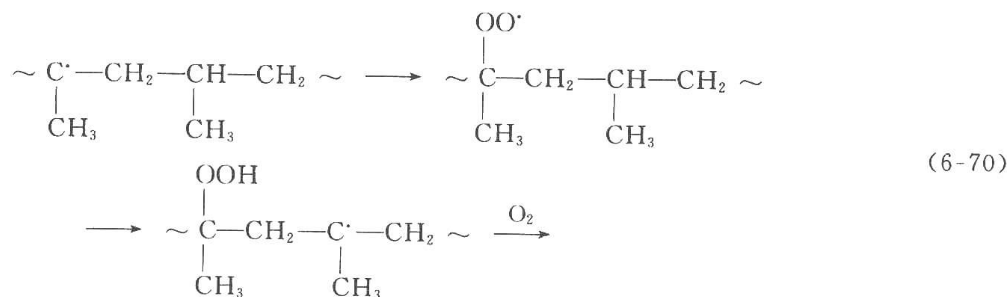
导致双氢过氧化物的生成。夺氢一般经六节环过渡状态进行。由于分子内夺氢反应的一级反应的速度常数一般要比分子间夺氢时的二级反应的速度常数高数百倍，因此，在适当结构的较大分子的氧化中，分子内夺氢常成为主要反应。如 2,4-二甲基戊烷的自动氧化，即使在低转化率时，2,4-二氢过氧化物也是主要产物[式(6-68)]。



醚的氧化中，双氢过氧化物也是主要产物。如：



聚合物的氧化中也可出现沿聚合物链的多点进攻。如由聚丙烯可得在叔碳原子上的多点氧化产物[式(6-70)]。



6.2.8 金属催化的自动氧化反应[54,55]

一些具有两个稳定性相近的价态的金属离子，如 Cu(Ⅰ)/Cu(Ⅱ)、Co(Ⅲ)/Co(Ⅱ)、Mn(Ⅲ)/Mn(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)等，可以催化烃类的自动氧化反应，使反应速度加快，并影响产物的成分。这些金属离子的催化作用来自两个方面。

一是这些金属离子的低价态和高价态都是氢过氧化物的有效分解剂[式(6-71)和式(6-72)]：



$$ROOH + M^{n+} \longrightarrow RO\cdot + OH^- + M^{(n+1)+} \tag{6-71}$$



$$ROOH + M^{(n+1)+} \longrightarrow ROO\cdot + H^+ + M^{n+} \tag{6-72}$$

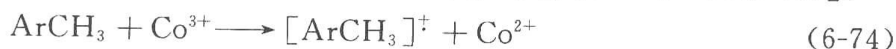
结果导致两分子氢过氧化物分解出一个烃过氧自由基和一个烃氧自由基[式(6-73)]。两者都可传递氧化反应链。



$$2ROOH \longrightarrow RO\cdot + ROO\cdot + H_2O \tag{6-73}$$

不过，对反应式(6-72)已提出了一些疑问。考虑到氢过氧化物的高度缺电子性，它的氧化应是比较困难的。

另外，这些金属离子的高价态在一些情况下也可以与烃类分子进行单电子转移反应，使烃依次转化为其正离子自由基和自由基，并进入氧化反应链。例如，乙酸钴[$Co(OAc)_3$]可以催化对二甲苯氧化为对苯二甲酸，反应机制如下[式(6-74)～式(6-78)]。



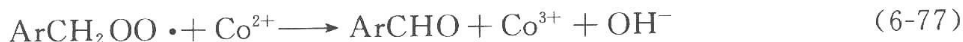
$$ArCH_3 + Co^{3+} \longrightarrow [ArCH_3]^{+\cdot} + Co^{2+} \tag{6-74}$$



$$[ArCH_3]^{+\cdot} \longrightarrow ArCH_2\cdot + H^+ \tag{6-75}$$



$$ArCH_2\cdot + O_2 \longrightarrow ArCH_2OO\cdot \tag{6-76}$$



$$ArCH_2OO\cdot + Co^{2+} \longrightarrow ArCHO + Co^{3+} + OH^- \quad (6\text{-}77)$$



$$2\ ArCHO + O_2 \longrightarrow 2\ ArCOOH \quad (6\text{-}78)$$

反应中先经烃与三价钴的单电子转移反应生成烃的正离子基。后者具有很高的酸性，在溶液中脱质子而得烃自由基，再与分子氧复合得过氧自由基，它再氧化二价钴而使三价钴再生，同时得到产物醛。

在这些情况下，金属离子的催化作用也是由于对链引发有贡献而造成的。不过这需要被氧化的烃的氧化电位不能太高。

6.2.9 氮氧自由基催化的自动氧化反应[56,57]

高度稳定的非共轭氮氧自由基如二叔丁基氮氧自由基（di-*tert*-butylnitroxide，DTBN）和 2，2，6，6-四甲基六氢吡啶氮氧自由基（2，2′，6，6′-tetramethylpiperidin-*N*-oxyl，TEMPO）具有很强的捕获自由基的能力，因此是自由基链式反应，如自动氧化反应和自由基聚合反应的强抑制剂［参见 6.2.5 中的式(6-42)和(6-46)］。与此相反，一些二酰基氮氧自由基如由 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺（NHPI）在羟基上被夺氢后生成的二酰基氮氧自由基（PINO）（图 6.17）则是自动氧化反应的有效催化剂。这种反应性能的差别主要是由二烷基和二酰基氮氧自由基前体羟胺中，(N)-O-H 键能的差别引起的[58]。在 TEMPO 等的前体 TEMPOH 等中，O—H 键能很低。如对 TEMPOH，(N)-O-H 键能为 292kJ・mol^{-1}，而 N 上的两个烷基取代基被两个吸电子的酰基取代后，(N)-O-H 的键能大大提高。对 NHPI，O—H 键能为 375kJ・mol^{-1}[59]，与一般烃基氢过氧化物（ROOH）中的 O—H键能（约 378kJ・mol^{-1}）相近。因此，PINO 不是高度稳定的，由于两个强吸电子的酰基的存在，它们也不能像 TEMPO 通过两性离子的共振结构得到稳定（图 6.18）。相反，PINO 表现出较强的夺氢能力。

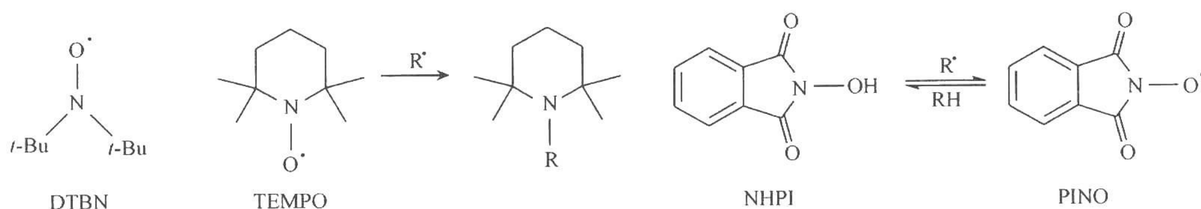


图 6.17　自动氧化反应和自由基聚合反应的抑制剂

PINO 与烃过氧自由基从一些烃中夺氢的速度常数见表 6.1，可见，PINO 从烃类夺氢的速度比过氧自由基（自动氧化反应中链的传递者）要快。另外，已知叔丁基过氧自由基 *t*-BuOO・从 NHPI 夺氢的速度常数又要比 *t*-BuOO・从异丙苯中夺氢的速度常数高出一千倍以上[60]，因此，NHPI 又可以通过把烃过氧自由基迅速地转化为氢过氧化物而有效阻止链终止反应。由于 NHPI 同时具有提高链传递速度和降低链终止速度的能力，因此可以有效催化自动氧化反应[56~57]。

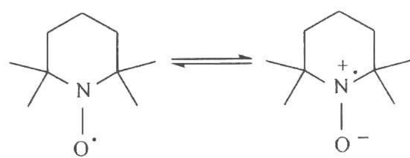


图 6.18　TEMPO 的共振结构

表 6.1　PINO 和 *t*-BuOO· 从 RH 中夺氢的速度常数[a,b]

RH	速度常数/($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	
	t-BuOO·[c]	PINO[d]
$PhCH_3$	0.012	0.13
$PhCH_2CH_3$	0.10	1.1
$PhCH(CH_3)_2$	0.22	3.3
$PhCH_2OH$	0.065	14.2
环己烷	0.00028	0.004

注：溶剂为 10%MeCN-PhH；a. 按每个可夺的氢计算；b. 取自文献[58]；c. 30℃；d. 25℃。

把 NHPI 与前述双价态金属盐，特别是 Co(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)、Cu(Ⅰ)、Pd(Ⅱ)、Ru(Ⅱ)等盐配合使用，即构成烃类、烷基芳烃等有机化合物的自动氧化的有效催化剂体系[57,60]。如甲苯在 NHPI(10mol%)和 $Co(OAc)_2$(0.5mol%)存在下，在乙酸溶液中，在常温常压下即可高产率地氧化为苯甲酸(产率 81%[61])。而仅用钴盐催化时，反应需在 150℃和 10bar($1bar=10^5Pa$)的空气压力下进行。其他取代甲苯(如二甲苯、间三甲苯、均四甲苯、甲基乙基苯、对甲基苯甲醚、对氯甲苯等)亦可在相同条件下高产率地转化为相应的苯甲酸和苯甲醛。建议的反应机制见图 6.19。反应中钴盐起引发剂的作用，而 NHPI 起催化剂作用。

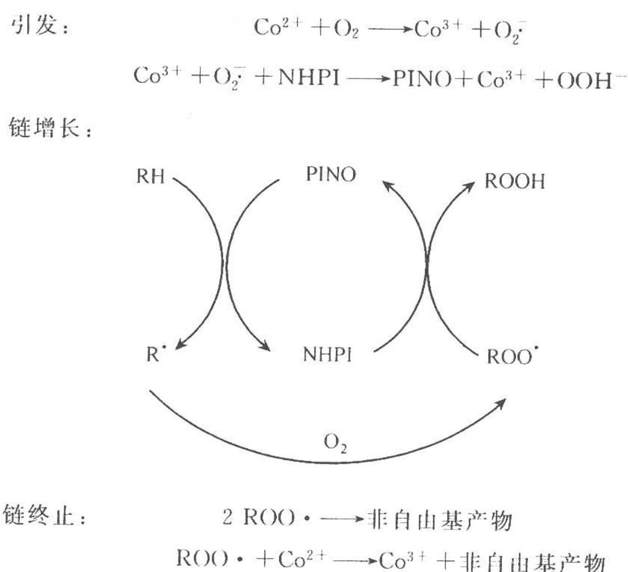
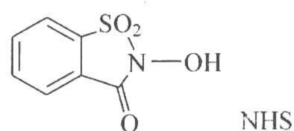


图 6.19　取代甲苯氧化为苯甲酸和苯甲醛的反应机制

由于钴盐在上述反应中主要起引发剂作用，也可以用一般的自由基引发剂如氢过氧化物代替钴盐与 NHPI 配合使用而构成催化剂体系。此时，还可以减少由于钴盐催化氢过氧化物分解而导致的副产物生成。例如，把环己基苯氧化为其氢过氧化物的反应，可以就用产物氢过氧化物(CHBHP)(2mol%)为引发剂，与 0.05～0.5mol%的 NHPI 联用，在 100℃和无溶剂的条件下进行。用 0.5mol%的 NHPI 时效果最好。在反应 8h 后，环己基苯转化率为 32%，而氢过氧化物生成的选择性为 97.6%[57]。

除 NHPI 外，*N*-羟基糖精(*N*-hydroxysaccharin，NHS)也可以作为自动氧化的催

化剂[57]。



虽然 TEMPO 本身作为一个稳定的氮氧自由基，是好的自由基捕获剂和自动氧化反应的抑制剂，但它的氧化电位较低，为 0.75V(SCE, MeCN)[62,63]，容易与各种单电子氧化剂发生电子转移而被氧化为 *N*-氧代铵盐（*N*-oxoammonium cation），而后者可以作为较强的氧化剂。TEMPO 的此种单电子氧化-还原性质已被用于把醇类氧化为醛、酮的反应。在这些反应中，可用次卤酸钠，高碘酸（H_5IO_6），热产生的单重态氧等作为 TEMPO 的氧化剂，以形成催化循环，使 TEMPO 仅需以催化量使用。其中，用 TEMPO/漂白粉（次氯酸钠）体系（用 1mol% TEMPO，10mol% NaBr 为共催化剂，NaOCl 为氧化剂）在 CH_2Cl_2/H_2O 中在 0℃和 pH=9 条件下对伯醇和仲醇进行氧化已在工业上获得广泛应用[56,64]。反应机制如图 6.20 所示。

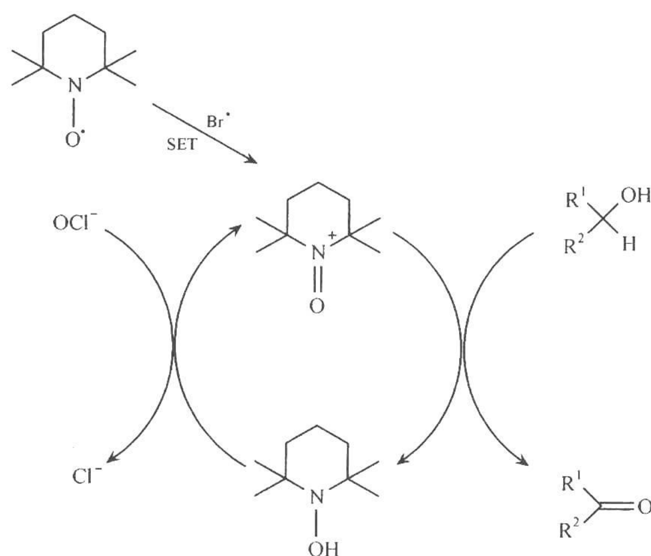


图 6.20　TEMPO 作为自由基扑获剂和自动氧化反应抑制剂的反应机制

6.3　单重态氧反应

6.3.1　单重态氧的基本性质

前已述及，在分子氧的两个激发单重态中，$^1\Sigma_g^+$ 态去活化为$^1\Delta_g$ 态的速度太快而无机会参与反应，只有寿命较长的$^1\Delta_g$ 态是反应中氧的活性形式。因此，本章中所讨论的全部反应中，单重态氧（简记为$^1O_2$）都是指$^1\Delta_g$ 态氧。

$^1\Delta_g$ 态氧除参与化学反应外，可经发光和无辐射跃迁两种物理途径去活化[65]。$^1\Delta_g$ 态氧的能量比基态高 22.5kcal·mol^{-1}，它可在与此能量相应的 1270nm 波长上发光。它也可经与溶剂的热交换，把电子激发能转变为溶剂分子的振动能量而去活化。因此，溶剂性质对决定单重态氧的寿命起重要作用。具有高频简正振动模式的溶剂可以更有效地与单

重态氧交换能量，从而猝灭单重态氧。在这些溶剂中，单重态氧寿命较短。如水与醇中的O—H 键的伸缩振动 υ_{O-H} 在 $3600cm^{-1}$ 左右，而烃中 C—H 的伸缩振动 υ_{C-H} 在 $3000cm^{-1}$ 左右。在具有这些键的溶剂中，单重态氧寿命较短。用氘代氢后，振动频率降低。因此，在氘代溶剂中，单重态氧寿命较长。一些 X—Y 键对单重态氧的猝灭速度常数见表 6.2。

表 6.2 液相中 X—Y 键对 $^1\Delta_g$ 态氧的猝灭速度常数(k_q)

X—Y	$k_q/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$
O—H	2900 [a]
N—H	1530 [b]
C—H	309 [c]
O—D	132 [c]
C—D	10.4 [c]
C—F	0.049 [c]
C—Cl	0.181 [c]

a. 文献[66]；b. 文献[67]；c. 文献[68]。

表 6.3 中为单重态氧在常用溶剂中的寿命。可见，随溶剂不同，可在几微秒到秒之间。在不具有高频振动方式的溶剂中，如不含氢、氘，而只含较重原子的溶剂中寿命最长。而气相的单重态氧在 1atm 时，寿命长达 8s。需要注意的是，不同作者报道的单重态氧在各溶剂中的寿命有一些差别。对表 6.3 中左栏的含氧和含氘溶剂，已报过的 τ_Δ 数值相差不大。但对右栏的只含 C 和卤素的以及 CS_2 等溶剂，已报道的 τ_Δ 数值可相差十倍以上。因此，表 6.2 中对这些溶剂的 τ_Δ 值，只能作为参考。对于单重态氧在胶束和微乳胶[70~71]，高分子薄膜[72]以及分子筛[73~75]中的寿命，也已有一些研究。溶剂的极性、黏度、极化度、电离势，以及基态氧的溶解度等与单重态氧的寿命均无明显关联。单重态氧的寿命受温度的影响也不显著，随温度升高，寿命仅稍有减少。单重态氧的寿命与溶剂中是否存在可猝灭它的杂质有很大关系。因此，应使用较纯的溶剂。

表 6.3 $^1\Delta_gO_2$ 在氧饱和的常用溶剂中的寿命[a]

溶剂	$\tau \times 10^6/s$	溶剂	$\tau \times 10^6/s$
H_2O	4.2	三氯乙烯	247
甲醇	9.5	C_6D_6	681
己烷	23.4(28 [b])	$(CD_3)_2CO$	992
苯	30.0	$CDCl_3$	7000
环己烷	34.7	C_6F_6	21 000
丙酮	51.2	$C_2Br_2F_4$	31 000
D_2O	68	CS_2	45 000(3000 [b])
乙腈	77.1	CCl_4	59 000(1000 [b])
二氯甲烷	99	C_6F_{14}	68 000
氯仿	229	$C_2Cl_3F_3$	72 000

a. 文献[68]；b. 文献[69]。

单重态氧表现出亲电试剂的反应性能，它在反应中一般以其最低未占据轨道

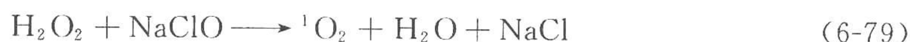
(LUMO)与反应物的最高占据轨道(HOMO)相互作用,因此,它与较为富电子的受体反应的活性较高。

6.3.2 单重态氧的产生

单重态氧可以通过化学方法在暗反应中产生[76~78],也可以通过光敏化的途径产生[79~83]。实际上更方便和经常使用的是通过光敏化的方法产生。

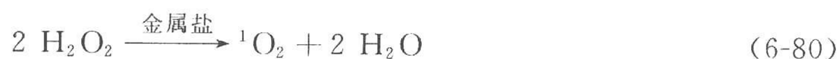
1. 单重态氧的化学来源[76~78]

单重态氧可通过多种热反应产生。最经典的是用过氧化氢与化学计量的次氯酸钠反应,可以近于定量的产率产生单重态氧[84]。也可以用其他氯正离子源(如 *N*-氯代丁二酰亚胺)代替次氯酸钠。这一方法至今仍不失为产生单重态氧的一个方便实用的方法[式(6-79)]。



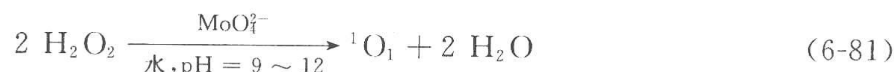
$$H_2O_2 + NaClO \longrightarrow {}^1O_2 + H_2O + NaCl \tag{6-79}$$

一个较新的从过氧化氢产生单重态氧的方法是用钼酸盐,钙(Ⅱ),钨(Ⅳ)和镧(Ⅲ)盐催化两分子过氧化氢歧化为单重态氧和水[式(6-80)][85,86]。



$$2\ H_2O_2 \xrightarrow{\text{金属盐}} {}^1O_2 + 2\ H_2O \tag{6-80}$$

其中已应用较广的是钼酸盐-过氧化氢体系[86~89]。钼酸盐(MoO_4^{2-})可以在碱性水溶液中催化过氧化氢经歧化而分解,以定量产率产生单重态氧[式(6-81)]。反应在室温进行。



$$2\ H_2O_2 \xrightarrow[\text{水},pH=9\sim12]{MoO_4^{2-}} {}^1O_1 + 2\ H_2O \tag{6-81}$$

这个体系的优点是,反应对钼酸盐而言是催化性的,后者不需以化学计量使用。缺点是上述反应需在碱性水溶液中进行。虽然也可在甲醇、DMF 等能溶解过氧化氢和钼酸盐的有机溶剂中进行,但产生单重态氧的速度和产量比在水中为低[90]。另一个缺点是反应中产生的过氧钼酸中间体[peroxymolybdate,$MoO_{4-n}(O_2)_n^{2-}$]可导致烯烃等受体的环氧化,也会与烯丙醇等反应物发生副反应。为了克服这些缺点,可使用水-有机溶剂构成 W/O 等形式的微乳液[91~92]。使用这一体系时,不仅憎水的有机反应物的溶解度较好,而且在水相微滴中产生的单重态氧可向有机相中扩散并与后者中的反应物进行反应。由于过氧钼酸中间体与有机受体分处于两相中,因而避免了副反应。

由臭氧与亚磷酸酯反应生成的亚磷酸酯臭氧化物(phosphite ozonide)在有机溶剂中的分解[93~94],以及臭氧与醛、硅烷等有机化合物反应而生成的氢三氧化物(hydrotrioxide)的分解[95~96]等也可用来产生单重态氧。

以上这些产生单重态氧的热化学方法在应用时有一些缺点。主要是它们都需要使用强氧化剂,如次氯酸盐、过氧化氢、臭氧化物等。它们可能引起副反应。

只产生单重态氧而不产生其他干扰氧化剂的最干净的热化学方法是芳烃内过氧化物的热分解(芳烃内过氧化物的生成和性质见 6.3.3 节)。目前较好地从暗反应产生单重态氧的内过氧化物是 1,4-二甲基萘的内过氧化物(图 6.21)[97~98],它可经 0~5℃时染料敏化的 1,4-二甲基萘的光氧化反应制备,可在 −80℃保存数月之久。在室温或轻微加热时,释出一定数量的单重态氧而无其他活性氧的混杂。它在 25℃时的半衰期为 5h。由于

这些优点，它可用作单重态氧的标准来源，以证实单重态氧在一些复杂的光反应体系中的参与，也可用来在暗反应中测定有机受体对单重态氧的猝灭常数以及在测量$^1O_2$的特征1275nm发射时用来校正检测器。另一个常用的$^1O_2$暗源是9,10-二苯基蒽的内过氧化物(图6.21中的B)[98,99]。它的热解需要较高温度，一般是在苯、氯苯等溶剂中加热。此时它释出一定数量的单重态氧，但产率比1,4-二甲基萘内过氧化物的要低。在沸腾的苯中(80 ℃)，在有过量的能与$^1O_2$反应的受体时，9,10-二苯基蒽内过氧化物分解的速度为$(1.2\pm0.1)\times10^{-5}s^{-1}$($t_{1/2}=16$ h)。1,4-二甲基苯和9,10-二苯基蒽热分解的活化参数见表6.4。



图6.21 1,4-二甲基萘和9,10-二苯基蒽内过氧化物

(a) 1,4-二甲基萘内过氧化物；(b) 9,10-二苯基蒽内过氧化物

表6.4 1,4-二甲基萘内过氧化物(a)和9,10-二苯基蒽内过氧化物(b)热分解反应的活化参数和单重态氧产率[a]

	温度范围 /℃	速度常数 / s^{-1}	$\Delta E^{\neq}$ / (kcal·mol^{-1})	lg A	$\Delta H^{\neq}$ / (kcal·mol^{-1})	$\Delta S^{\neq}$ / ESU	$^1O_2$产率 /%
(a)[b]	12	$(5.3\pm0.1)\times10^{-6}$	24.8 ± 0.2	13.7 ± 0.2	24.2 ± 0.2	2 ± 1	76 ± 1
	35	$(1.28\pm0.01)\times10^{-4}$					
(b)[c]	66.2	$(1.70\pm0.1)\times10^{-6}$	32.1 ± 0.2	14.9 ± 0.1	31.4 ± 0.2	7.3 ± 0.5	35 ± 3
	91	$(4.40\pm0.06)\times10^{-5}$					

a. 文献[99]；b. 溶剂1,4-二氧六环；c. 溶剂为氯苯。

2. 通过光敏化反应产生单重态氧[79~83]

基态三重态氧直接激发为单重态氧是自旋禁阻的过程。但可以通过能量转移(energy transfer,ET)过程使基态氧间接地激发为单重态氧。此时应用一些其激发态能量高于$^1\Delta_g$态或$^1\Sigma_g^+$态氧能量的敏化剂。敏化剂吸收辐射后被激发为其激发态，然后通过能量转移向基态氧传递其激发能，使后者转变为单重态氧。从敏化剂的单重态和三重态向基态氧进行能量转移都是自旋允许过程[式(6-82)、式(6-83)、式(6-86)、式(6-87)]，可以接近扩散控制的速度进行。因此，如果敏化剂的激发单重态(S_1态)与其激发三重态(T_1态)的能量差ΔE_{ST}大于22.5kcal·mol^{-1}(或37.8kcal·mol^{-1})，且其T_1态能量亦高于$^1\Delta_g$或$^1\Sigma_g^+$态氧的能量，则这一敏化剂可以同时经其S_1态和T_1态向基态氧进行能量转移。由于同时存在着不发生能量转移的单纯的基态氧对敏化剂激发态的物理猝灭[式(6-84)、式(6-85)、式(6-88)]，理论上，通过从敏化剂向基态氧进行能量转移而产生单重态氧的量子产率为0～2。


$$S_1+{}^3O_2\longrightarrow T_1+{}^1\Sigma_g^+O_2 \tag{6-82}$$


$$S_1+{}^3O_2\longrightarrow T_1+{}^1\Delta_gO_2 \tag{6-83}$$



$$S_1 + {}^3O_2 \longrightarrow T_1 + {}^3\Sigma_g^- O_2 \quad (6\text{-}84)$$



$$S_1 + {}^3O_2 \longrightarrow S_0 + {}^3\Sigma_g^- O_2 \quad (6\text{-}85)$$



$$T_1 + {}^3O_2 \longrightarrow S_0 + {}^1\Sigma_g^+ O_2 \quad (6\text{-}86)$$



$$T_1 + {}^3O_2 \longrightarrow T_1 + {}^1\Delta_g O_2 \quad (6\text{-}87)$$



$$T_1 + {}^3O_2 \longrightarrow S_0 + {}^3\Sigma_g^- O_2 \quad (6\text{-}88)$$

由于单重态氧的能量很低，可用作敏化剂的化合物很多。实际上，在任何有氧存在的体系中，如果有能吸收紫外-可见光的物种存在，几乎都会有单重态氧产生。有很多敏化剂的 S_1-T_1 能量差 ΔE_{ST} 大于 22kcal・mol^{-1}，如红荧烯（rubrene）、并四苯（tetracene）、芘、1，2-苯并菲、1，3-二苯基异苯并呋喃、很多蒽衍生物等。它们都可同时经 S_1 和 T_1 态敏化单重态氧的生成。但由于化合物的激发单重态寿命远比三重态为短，在 S_1 态进行能量转移的机会较小，这一 ET 过程实际上主要贡献于增强上述敏化剂的系间穿越过程和提高 T_1 态的产量。而 T_1 态则因 T_1—S_0 过程是自旋禁阻的而具有较长寿命，它与 $^3O_2$ 的 ET 过程经常可以近于 1 的量子产率有效进行。因此光敏产生单重态氧主要是通过一些三重态敏化剂进行的。

一个好的可用于高效产生单重态氧的三重态敏化剂应具备下列条件：

(1) 三重态 T_1 的能量应高于 22kcal・mol^{-1}，或最好高于 37kcal・mol^{-1}。

(2) 在敏化剂吸收光能后，三重态（T_1）应可以定量地生成，即从 S_1 向 T_1 进行系间穿越(ISC)的量子产率（Φ_{ISC}）为 1。

(3) 敏化剂应尽可能在较长的波长，最好是在可见光的长波方向上有较强吸收。

(4) 敏化剂的 T_1 态应可以全部为基态氧猝灭。

(5) Franck-Condon 因素应有利于 ET 过程而不利于内转换(IC)过程。

(6) 敏化剂不应是很强的电子给体，不会与基态氧发生明显的电荷转移相互作用。显然，敏化剂氧化电位较高以及在非极性溶剂中进行敏化反应较为有利。

从(4)、(5)两点来看，敏化剂的 T_1 态应是 π—π^* 跃迁而不是 n—π^* 跃迁的。

目前常用于光敏化产生单重态氧的敏化剂是虎红（孟加拉玫瑰，Rose Bengal，RB）、亚甲兰(MB)、四苯基卟啉(5，10，15，20-tetraphenylporphine，TPP)、曙红 Y(eosin Y)、竹红菌甲素等。其中 RB、MB、曙红等主要用于极性溶剂，如 MeCN、MeOH、水等。而 TPP 和竹红菌甲素则主要用于非极性溶剂，如苯等。如图 6.22 所示[100～103]。表 6.5 为与这些敏化剂常配合使用的溶剂[100～103]。也已经制备了通过共价键把虎红等连接于高聚物的光敏剂，可用于非均相反应，反应后可方便地回收。

表 6.5 常用的$^1O_2$ 敏化剂[a]

敏化剂	常用溶剂	$\phi_{^1O_2}$[b]	照射波长/nm
虎红(RB)	甲醇，乙腈	0.80(甲醇)	>500
亚甲兰(MB)	甲醇	0.51	>400
曙红 Y(eosin Y)	水，甲醇，乙腈	0.61(水)	>500
四苯基卟啉(TPP)	苯，二氯甲烷	0.66	>400
竹红菌甲素(HPA)	苯，乙腈	0.79(乙腈)	>500

a. 文献[83]；b. 单重态氧的量子产率，文献[83，100～103]。

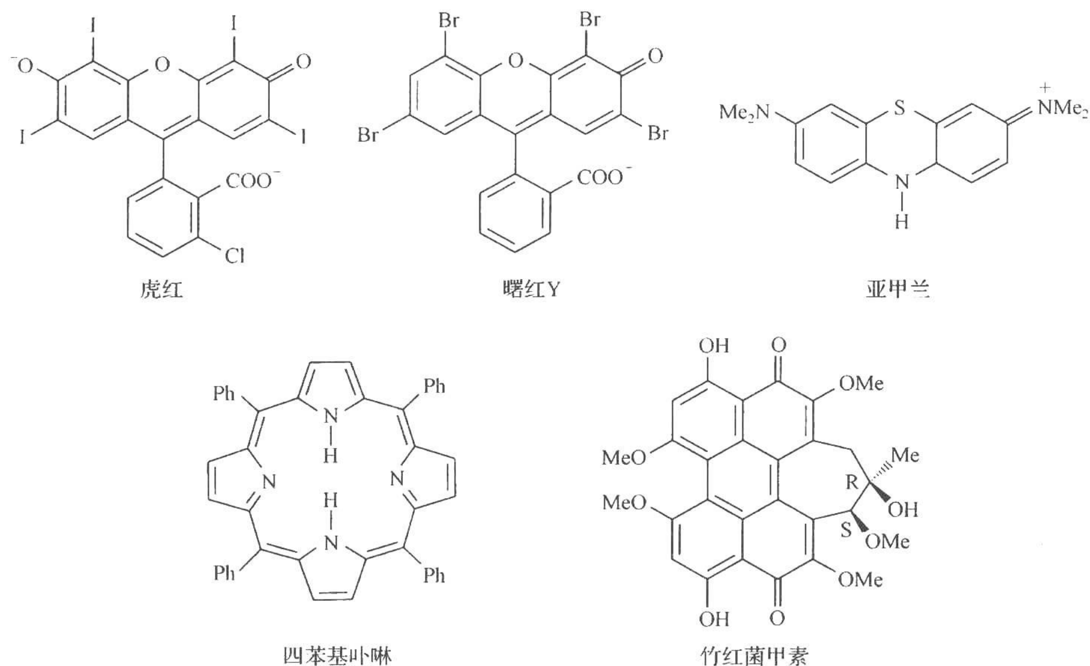


图 6.22　常用的产生单重态氧的光敏化剂

6.3.3　单重态氧的化学反应[104～105]

单重态氧的化学性质比较活泼，可以与较为富电子的烯烃、炔烃、芳烃、杂环等含有 π 体系的，以及硫醚、膦、亚磷酸酯等含有杂原子的受体发生光氧化反应，在这些受体中引入含氧官能团。与含不饱和体系的受体的主要的反应方式为 ene 反应，[2+2]环加成和[4+4]环加成。单重态氧的这些反应活化能甚低，多在室温或更低温度进行。为了表示不同反应物对 $^1O_2$ 的反应活性，引入了 β 值的概念[106]。β 值是 $^1O_2$ 在反应体系中蜕变为基态氧的速度常数(k_2)与 $^1O_2$ 和反应物(A)进行反应的速度常数(k_1)之比。因此，$^1O_2$ 在反应中转变为产物的比例可用式(6-88)表示。可见，β 在数值上等于有一半 $^1O_2$ 转变为产物而另一半蜕变为基态氧时的反应物浓度。β 值可从产物生成的量子产率与[A] 的关系求得。将式(6-88)取倒数，以 $\Phi_{产物}^{-1}$ 对 $[H]^{-1}$ 作图。不同反应物的相对 β 值则可从同一反应体系中(k_2 相同)的竞争反应求得。β 值越小，反应物对 $^1O_2$ 的反应活性最高。由于 $^1O_2$ 的亲电性，富电子的化合物 β 值较小。

$$\Phi_{产物} k_1[A]/(k_2 + k_1[A]) = [A]/(\beta + [A]) \qquad (6\text{-}89)$$

1. 与烯烃的 ene 反应[107～110]

单重态氧与含有烯丙式氢的烯烃可以发生 ene 反应。$^1O_2$ 进攻双键的末端碳原子，同时从烯丙式碳上夺氢，使双键移位，产物为烯丙式氢过氧化物(图 6.23)。ene 反应最早是 G. O. Schenck 在 1943 年发现的，因此有时也称为“Schenck ene”反应[111]。

1) ene 反应的机制

对于 ene 反应的机制，曾经有过很多建议。最初曾认为经协同机制(1)进行，后来又曾提出过双基(2)、两性离子(3)、过氧环氧乙烷(4)等机制(图 6.23)。这些机制都或多或少地得到当时已有的实验和计算结果的支持。目前，得到较为普遍接受的 ene 反应的机

制如图 6.23 所示。

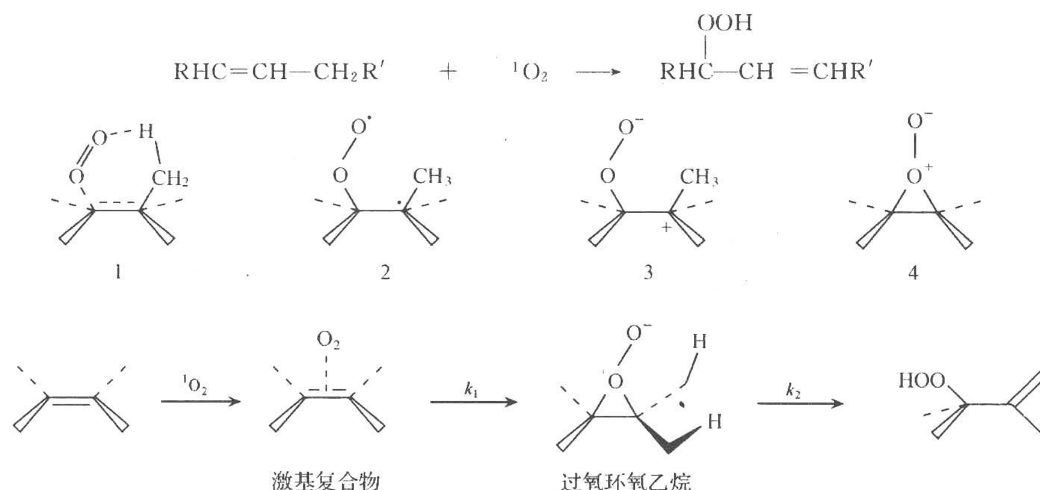


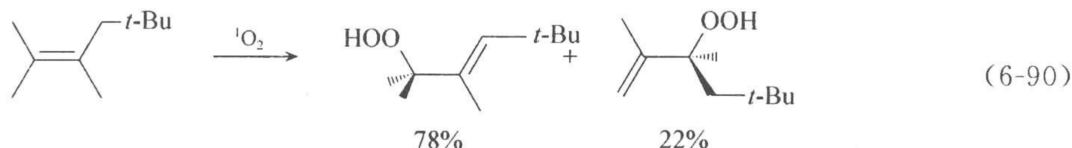
图 6.23 双键氧化反应(ene 反应)机制

反应中,单重态氧与烯烃可逆地生成一个具有电荷转移性质的激基复合物(exciplex)。后者不可逆地转化为过氧环氧乙烷中间体和烯丙式氢过氧化物。对这一机制的细节仍有较多不同看法。仍有一些作者认为反应是经过一个极性的激基复合物,而不经过氧环氧乙烷中间体进行。最近有一些理论和实验研究建议过氧环氧乙烷是一过渡状态而非中间体,反应在三维位能面上循着经由两个位于相邻马鞍点的过渡状态而无中间体的机制进行。其中处于反应速度决定步骤的第二个过渡状态具有与过氧环氧乙烷相似的结构。由于两个过渡状态在空间上是分开的,因此这一协同的反应仍是经两个动力学上可区分的步骤进行的[112]。关于 ene 反应的机制,现在仍是继续研究和讨论的对象。

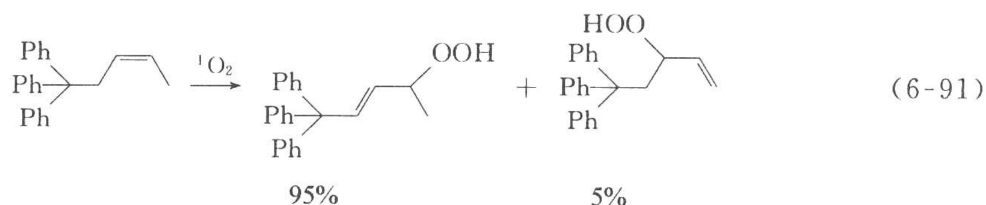
2) ene 反应中的选择性

在 ene 反应中,存在化学选择性(chemoselectivity)、区域选择性和立体选择性的问题。

(1) 如果双键两端都有烯丙式氢存在,在决定氧分子在产物中与哪一端的碳原子相连时,Markovnikov 规则不起明显作用。进攻的部位主要取决于立体因素。当一端有大位阻基团时,在过氧环氧乙烷中间体中,大位阻基团所在的碳原子与氧的键长比另一C—O键更长并更容易断裂,使氧倾向于与另一端碳原子连接,而从连有大位阻基团的碳原子夺氢(图 6.24)。亦即大位阻基团引导从它本身所连的碳原子上夺氢。这一立体效应因此称为"同碳效应"(geminal effect)[113~114],如式(6-90)、式(6-91)。



(6-90)



(6-91)

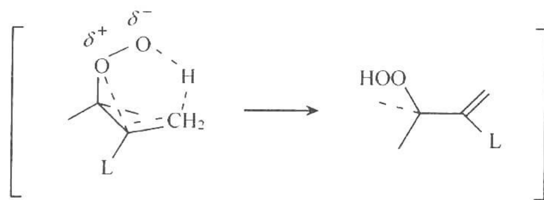


图 6.24　ene 反应的立体效应（“同碳效应”）

除了这些大位阻的烃基以外，其他具有“同碳效应”的较大基团有芳基、硫烷基、硅烷基、锡烷基、溴等。此外，强吸电子基，如羧酸、酰胺、酯、醛酮中的羰基、亚砜基、砜基、氰基、亚胺基等也有很强的同碳效应，如图 6.25 所示。

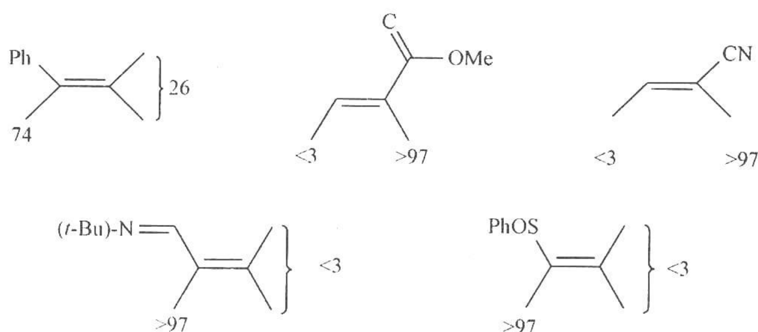


图 6.25

数字表示在此碳上夺氢的产物占总产物的百分比

这是由于在从这些吸电子的不饱和基团孪位夺氢时生成的过渡状态中，正在生成中的烯键与羰基等可以共轭。在生成的产物中，移位后的双键与羰基等共轭而更为稳定（图 6.26）。

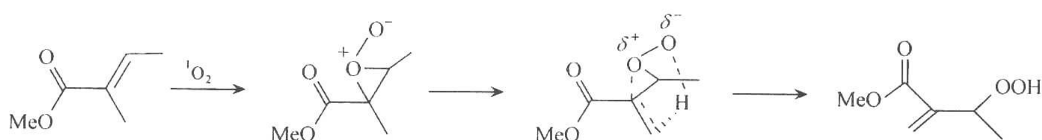
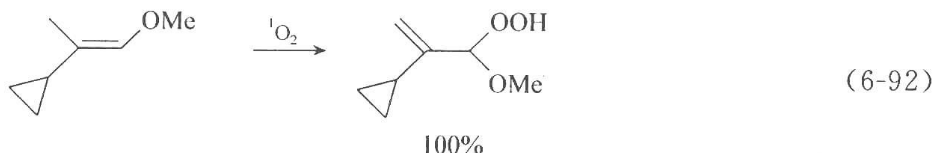
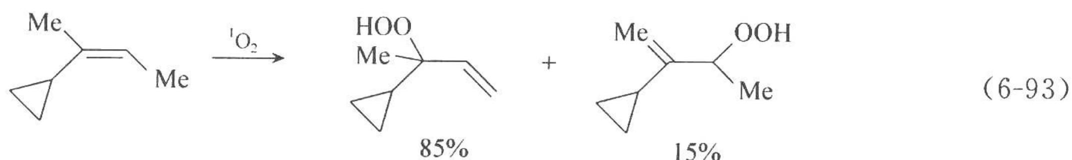


图 6.26　夺氢反应的“ene”效应

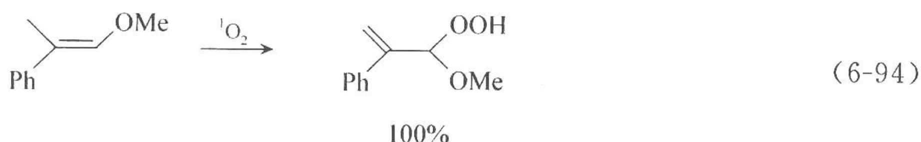
（2）如果发生夺氢的一端的 C 原子上有两个取代基上都有可夺的氢，则夺氢优先发生在另一碳上也具有取代基的一侧，即发生于双键的较为拥挤的一侧。这一选择性称为“顺位效应”（*cis*-effect）[115,116]。如式(6-92)至式(6-94)所示。



(6-92)



(6-93)



(6-94)

顺位效应的原因可能是在与此相应的过渡状态(TS_{cis-})中,存在着氧原子与两个烯丙式 H 原子的氢键相互作用,因此比不按顺位选择性夺 H 的反应途径的过渡状态(TS_{trans-},只与一个烯丙式氢原子有相互作用)更为稳定(图 6.27)[117~120]。

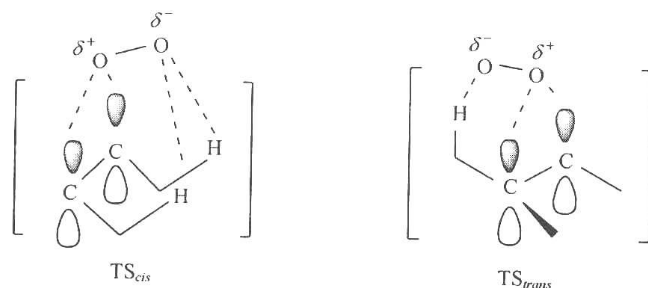


图 6.27　夺氢反应的过度态

(3) 双键作为一个前手性面,氧在进攻时有从 Re-和 Si-面进攻两种可能。ene 反应是一个同面(suprafacial)反应,即氧的加成与夺氢是从烯烃双键的同一面进行的。夺氢过程的立体要求是该氢原子应与双键所在平面垂直。图 6.28 表明了这两个立体的化学特点。

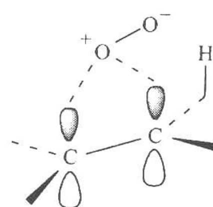
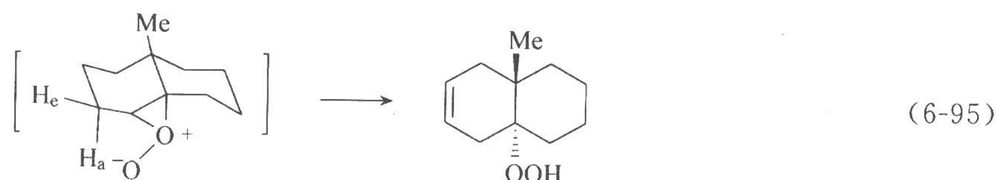
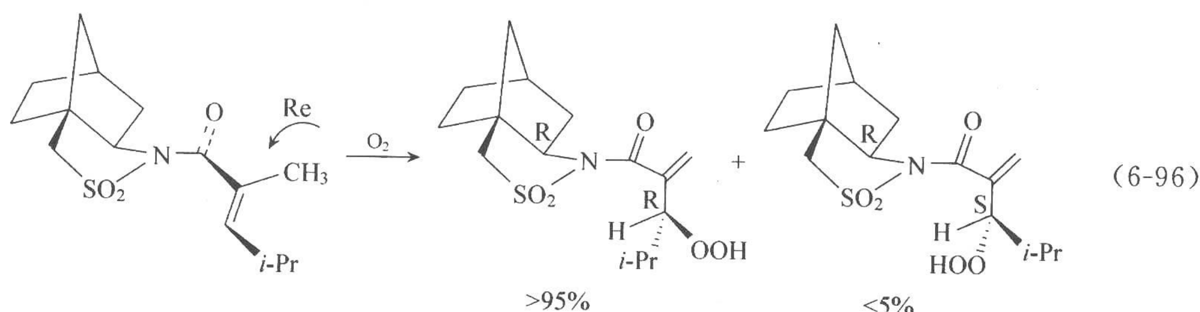


图 6.28　夺氢反应的立体选择性

在满足这两个立体化学要求时,氧优先从位阻较小的一面进攻[121]。如式(6-95)中,氧从与桥头上直立甲基相反的一面对双键加成,并夺取直立键上的氢原子(H_a),从而立体选择性地得到一个产物。而式(6-96)中,羰基由于与砜基之间的静电排斥作用,指向远离砜基的方向。在这一旋转异构体(rotamer)中,Si 面被砜基屏蔽,因此氧优先从 Re 面进攻,反应以很高的非对映立体选择性进行[122]。

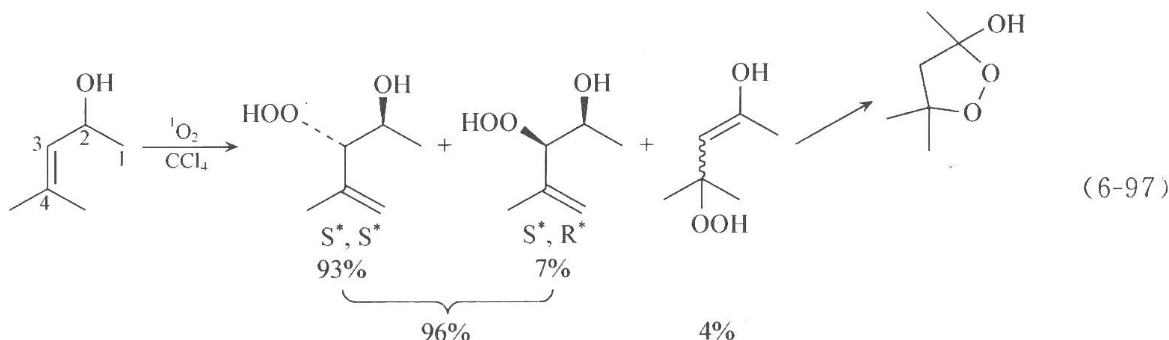


(6-95)



(6-96)

比利用基团的位阻效应更为有效的是利用氢键来锁定构象,提高反应的非对映立体选择性。例如,式(6-97)的反应利用$^1O_2$与丙烯醇中羟基的氢键相互作用来获得很高的非对映立体选择性[123]。



(6-97)

式中，烯丙醇的 ene 反应以很高的非对映立体选择性得到苏式构型(S*，S*)的 β-羟基烯丙氢过氧化物。夺氢部位与前述顺位效应不符合，这是由于反应物中的 C_4 上的甲基与 C_2 上的甲基或羟基之间的 1，3-烯丙式位阻(1，3-allylic strain)使之采取苏式(threo-)构象(a)，而此时进攻的氧又与羟基生成氢键，因此优先生成苏式构型的(S*，S*)产物。而在赤式(erythro-)的过渡状态中，或由于 1，3-烯丙式的张力(b)或缺乏氧分子与羟基的氢键相互作用(d)，或同时由于这两个原因(c)而较不稳定(图 6.29)。

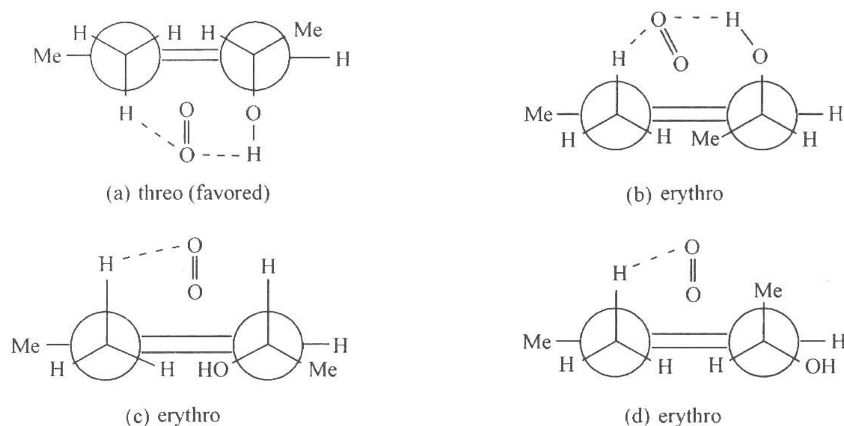
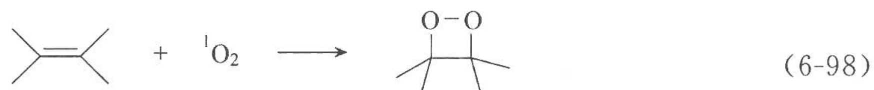


图 6.29　氢键对立体选择性的影响

在 ene 反应中，产物烯丙式氢过氧化物可经还原而转化为有机合成中用途很广的丙烯醇，而且由于上述各种取代基的电性效应、立体效应和氢键效应等，使反应经常表现出很高的反应部位选择性、区域选择性和立体选择性，使反应的合成价值更为提高[109]。

2. 与烯烃的[2＋2]反应

单重态氧可与富电子烯烃和杂环发生[2＋2]环加成而得二氧杂环丁烷(dioxetane)产物。



(6-98)

这种[2＋2]反应的典型反应物是具有杂原子取代基的烯烃如烯醚、烯酮缩酮、烯胺、乙烯基硫醚，以及呋喃、吡咯、噻吩、苯并呋喃、吲哚、苯并噻吩、咪唑、噁唑、噻唑等富电子杂环[124～127]。对具有烯丙式氢的烯烃和 1，3-二烯，则[2＋2]反应分别要和 ene 反应和[4＋2]环加成反应竞争。此时，C＝C 双键上有烷氧基、N，N-二烷基氨基、RS 基等含杂原

子的强给电子基团将有利于进行[2+2]反应。在低温进行反应和使用极性溶剂如甲醇等也有利于[2+2]反应。具有烯丙式氢的烯烃，当其烯丙式氢由于立体化学或立体电子原因（如氢原子不能与C=C双键所在平面垂直时），亦将发生[2+2]反应。

1）[2+2]反应的机制

对[2+2]反应也已提出了多种机制（图6.30），包括[$_2\pi_s+_2\pi_a$]的协同异面加成、双基机制A、两性离子机制B、过氧环氧乙烷机制C、激基复合物机制D等（图6.30）。

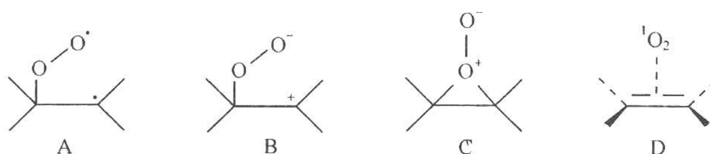


图6.30 [2+2]反应的多种机理

与较多的实验和理论计算结果更为符合因而目前得到较广泛接受的机制见图6.31[128~129]。

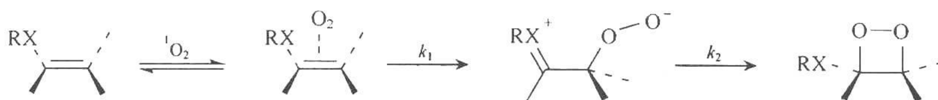


图6.31 [2+2]反应目前广泛被接受机制

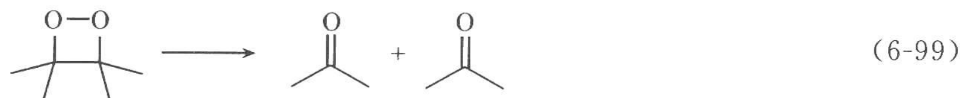
单重态氧与烯烃先生成具有较强电荷转移作用的激基复合物，后者转化为开环的两性离子中间体，再闭环为产物。支持这一机制的实验事实有：在与ene反应的竞争中，极性溶剂有利于[2+2]反应；在二氧杂环丁烷产物本身对亲核剂为惰性时，如果在氧化反应中加入亲核剂（如甲醇），有亲核捕获的产物生成（因此亲核捕获产物不可能是亲核剂进攻二氧杂环丁烷而生成的。亲核捕获发生于两性离子中间体阶段）；虽然反应在多数情况下是立体专一性的，但也时有发现反应中有不保持原料中双键的构型的产物生成；有些反应中出现碳骼重排等。由于[2+2]反应的反应物大多是具有杂原子强给电子基的高度富电子的烯烃，因此，反应中有极性的（如两性离子）中间体出现是易于理解的。

2）二氧杂环丁烷产物的稳定性及其化学转化

二氧杂环丁烷产物多不稳定，在低于室温时即已分解，常需在−80℃左右的低温制备与保存。它们的生成经常是由它们的分解产物——羰基化合物的出现，以及伴随着它们的分解而常出现的发光现象来证明的[124~127]。但结构因素可以在很大程度上影响二氧杂环丁烷的稳定性[130]。很多烃基和芳基取代的稳定的氧杂环丁烷已经制备。碳原子上的孪位二取代造成的立体位阻（3,3-立体相互作用）能提高稳定性。例如，双键上有取代基的环烯烃的[2+2]产物多较为稳定。另外，强给电子基，特别是硫等杂原子取代基的存在导致稳定性下降。如RS-基取代的二氧杂环丁烷比烷氧基取代的不稳定得多，只能在低温下用光谱检测。很多室温以上能稳定存在的氧杂环丁烷已经合成（参见6.6节）。

由于二氧杂环丁烷产物常为热不稳定的，而且易受亲核、亲电试剂以及酸碱的攻击，并较易发生氧化还原反应，而单重态氧反应一般在室温进行，反应条件温和，因此，成为制备它们的最常用的方法。

二氧杂环丁烷的热分解产生两个羰基化合物[式(6-99)]。



(6-99)

二氧杂环丁烷产物的应用价值来自两方面。一是它们分解为羰基化合物的反应在某些情况下具有合成价值;但更重要的是,在分解时产生的化学发光在化学和生物检测中正获得越来越多的应用(见第 6.6 节)[130]。

3. [4+2]反应[124,131,132]

单重态氧可与 1,3-二烯发生[4+2]环加成反应而得内过氧化物(endoperoxide)。

反应物可为非环 1,3-二烯、环状 1,3-二烯(如环戊二烯和环己二烯)、乙烯基芳烃(如苯乙烯衍生物、萘乙烯衍生物和乙烯基杂环)、具有 1,3-二烯结构的杂环化合物(呋喃、吡咯等)以及一些多环芳烃。

5.8 节的环状 1,3-二烯在与单重态氧反应时都只生成内过氧化物。除对环戊二烯外,这些内过氧化物也较为稳定。但随环数增加,氧化反应速度减慢。

对非环 1,3-二烯,时常发生与[2+2]反应和 ene 反应的竞争。前面已经讨论过了有利于[2+2]和 ene 反应的结构因素和反应条件。对[4+2]反应而言,非环 1,3-二烯能否采取有利的 *s-cis-* 构型是决定反应活性的重要因素[133]。

苯、萘和菲本身对单重态氧是惰性的,但在环上适当位置导入给电子基,如烷基、烷氧基、*N*,*N*-二甲氨基等,有利于提高反应性能。苯环只在具有四个以上甲氧基或五个以上甲基或处于环蕃结构中时,才能与$^1O_2$ 反应[134]。在多环芳烃中,随着并接的环数增加,反应速度加快。从蒽到四并苯到五并苯,每增加一个环,反应活性增加两个数量级。给电子基接于与氧发生加成的碳原子上时,对反应活性的增加要比其他位置时为大。给电子基增强反应活性的能力为:$OCH_3>CH_3>Ph>H$。

1) [4+2]反应的机制

对[4+2]反应,也曾提出双基、两性离子、过氧环氧乙烷等机制(图 6.32)。

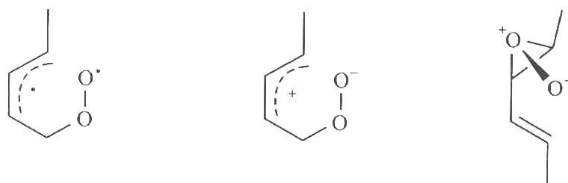


图 6.32 [4+2]反应的多种机制

但现在从对芳烃的[4+2]反应的研究中,认为在多数情况下,图 6.33 的机制与实验和理论研究的结果更为符合[134]。

二烯先与单重态氧可逆地生成具有电荷转移性质的单重态激基复合物,后者或经协同过程直接转化为内过氧化物,或经自旋禁阻的系间穿越(ISC)转变为三重态激基复合物,后者离解为反应物和基态氧,从而导致单重态氧的物理猝灭。

[4+2]反应在多数情况下对二烯而言是同面加成的立体专一性反应等事实支持这一机制。在溶剂效应方面,过去曾认为在单重态氧的[4+2]反应中,溶剂极性无显著影响。这也是认为反应经 Diels-Alder 反应形式的协同机制进行的依据之一。但较近的研究发

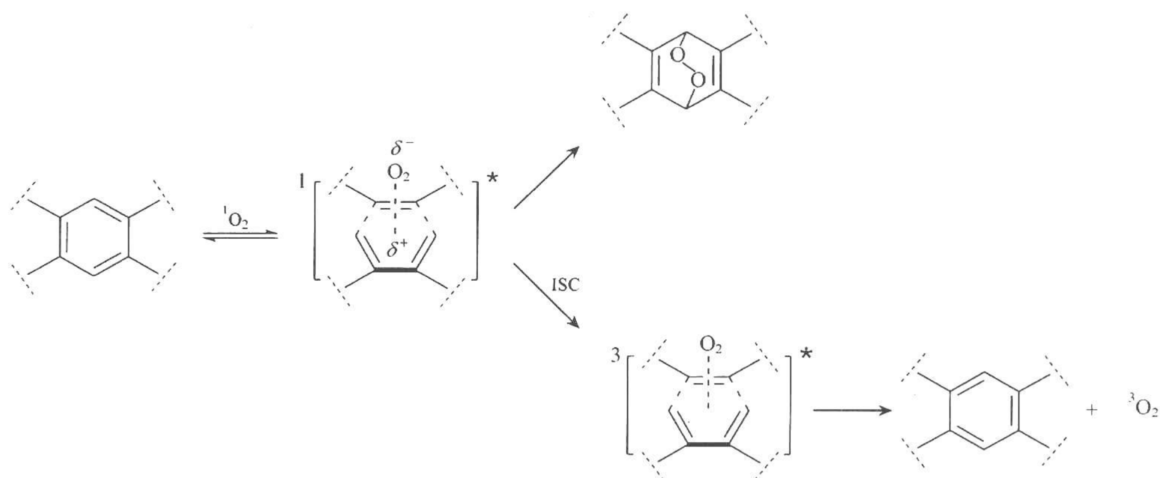


图 6.33 [4+2]反应目前广泛被接受的机制

现,在把使用的溶剂范围扩大到一些极性很高的溶剂,如 *N*-甲基甲酰胺、甲酰胺和水时,反应速度比在非极性溶剂中有很大增加。如 1,4-二甲萘在甲酰胺中的反应速度常数比在环己烷中高两个数量级[135]。实际上从图 6.33 来看,极性溶剂有利于极性较大的激基复合物的生成,因而可促进反应。

2) 内过氧化物的化学转化

如上所述,开链和脂环状 1,3-二烯以及芳环和杂芳环 1,3-二烯都可与单重态氧进行[4+2]反应。生成的初级产物内过氧化物可以发生一系列的化学转化,从而在分子中引入顺式的 1,3-二氧官能团。因此,内过氧化物是重要的有机合成中间体(图 6.34)[131,132,134]。

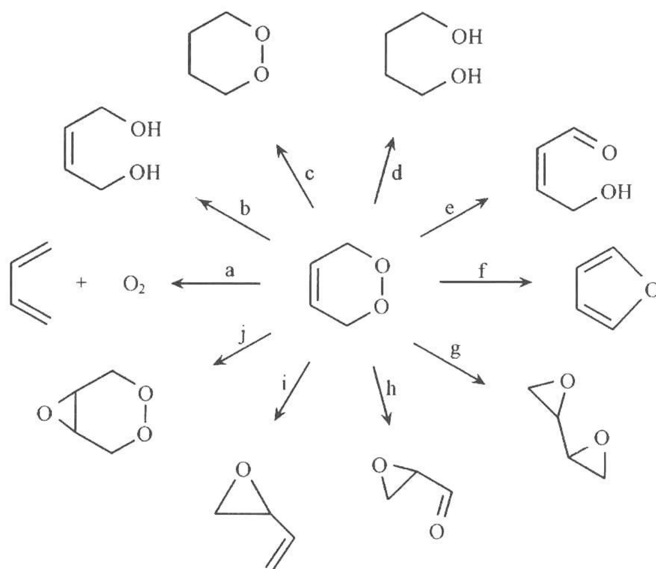
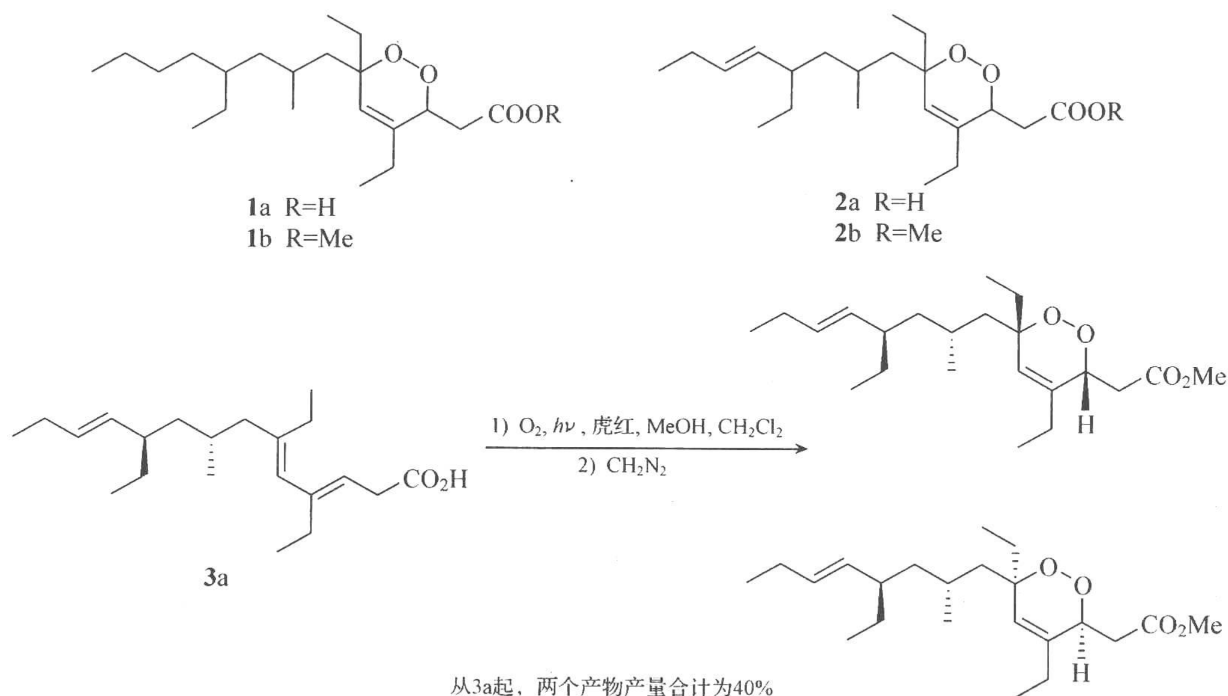


图 6.34 内过氧化物的化学转化

a. 热解(对多环苯烃内过氧化物,热解循途径 a 进行,非环和脂环内过氧化物,热解循途径 g 和 h 进行);b. 硫脲或硼氢化钠还原;c. 用 HN=NH 还原;d. Pd、Pt、Ni 等催化加氢;e. 三乙胺催化;f. 四苯基卟啉钴(CoTPP)催化重排;g, h. 加热,两反应常同时发生;i. 膦(如 Ph_3P)或亚磷酸酯[如 $P(OMe)_3$]还原;j. CF_3CO_3H 氧化

很多天然产物具有内过氧化物的结构。如从加勒比海海绵 *Plakortis angulospiculatus* 中分离出的内过氧化物 **1** 和 **2** 具有很强的细胞毒性和杀藻活性。其中,**2** 已由以单重

态氧的[4+2]反应为最后一步的合成路线合成，并通过比较合成产物和天然产物的光谱数据，建议了天然产物的绝对立体化学[式(6-100)][136]。



(6-100)

3）多环芳烃内过氧化物的热分解作为单重态氧的来源

开链和脂环1,3-二烯与单重态氧反应生成的内过氧化物在加热时主要发生O—O键的均裂而生成双环氧乙烷，有时还伴有酰基环氧乙烷生成(图6.34中的途径g和h)。芳烃的内过氧化物的热解则循两条相互竞争的途径进行(图6.35)：①反转为芳烃和单重态氧或三重态氧；②O—O键均裂，得双环氧乙烷和醌为初级产物，双环氧乙烷可继续发生一系列重排反应。

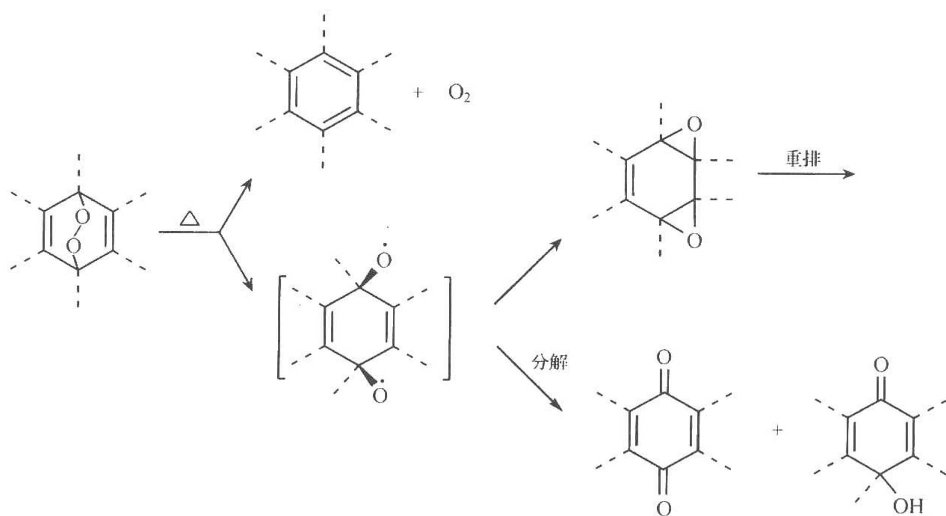


图6.35　多环芳烃内过氧化物的热分解

两条反应途径的竞争取决于反应物的结构。随着环数的增加，如从苯→萘→蒽，1,4-内过

氧化物环反转的活化自由焓逐渐增大，因此，O—O 键均裂变得更为有利。对同一芳烃，边缘环上的内过氧化物(1,4-内过氧化物)的环反转反应要比中间环上的内过氧化物容易进行，例如，蒽衍生物的 1,4-内过氧化物热解产生单重态氧的产率远比其 9,10-内过氧化物为高。当氧原子所连接的两个碳原子上有芳基存在时，环反转反应远比 O—O 键裂解反应有利[134]。

前已述及(6.3.2 节)，能以高产率进行环反转反应而产生单重态氧的内过氧化物可用作单重态氧的来源。

4. 硫醚[105, 137~138]、膦[105, 139~140]和胺[65]与单重态氧的反应

单重态氧作为亲电物种，可与含有未共用电子对的杂原子的化合物反应。

与硫醚的反应的初级产物是亚砜。这一反应在非质子溶剂(如苯)和质子溶剂(如甲醇)中进行的效率相差很大，机制也有不同。在非质子溶剂中，产物生成的量子效率很低，小于 0.05，单重态氧绝大部分通过被硫醚的物理猝灭而去活化。而在质子溶剂中，反应的量子产率可达 2。在非质子溶剂中，反应可能经图 6.36 表示的途径进行。

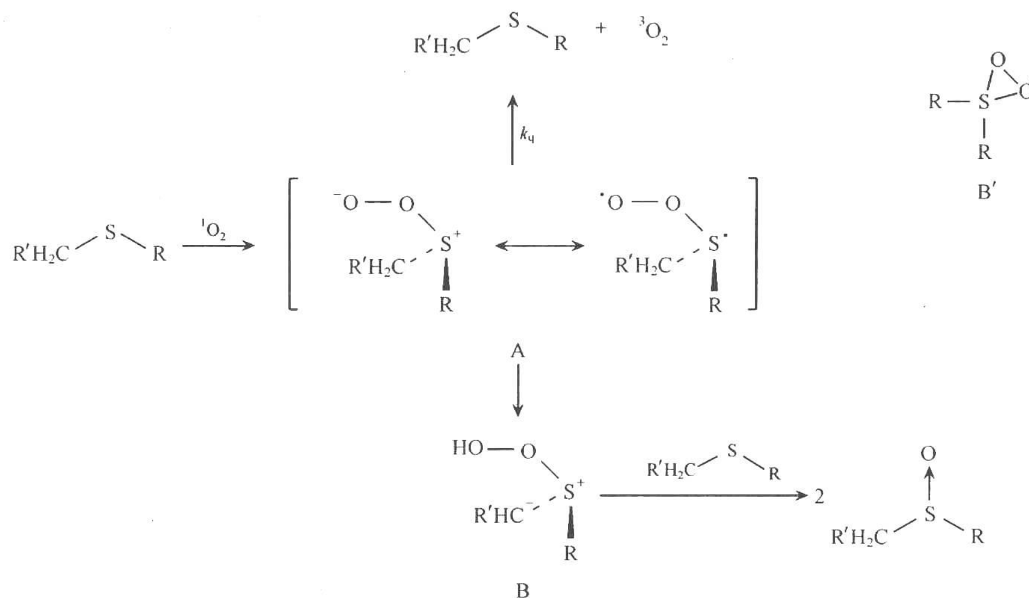


图 6.36 硫醚与单重态氧的反应机制

A 是过氧亚砜(persulfoxide)中间体，它分解为硫醚和三重态氧，是反应量子效率很低的原因。A 可部分转化为氢过氧锍叶立德(hydroperoxysulfonium ylide)中间体 B，后者与另一分子硫醚作用而得到两分子亚砜产物。过去中间体 B 被认为可能具有硫代二氧杂环丙烷的结构(B′)，但最近对 A→B′转变的位垒的理论计算结果表明 A→B′转化的位垒高达 20kcal · mol^{-1}，这与实验观察到的转化速度不一致。而计算的 A→B 转化的位垒则仅为 6kcal · mol^{-1}。

实验上，硫醚上的两个烃基如果都不含有 α-氢，则氧化反应不易进行。同时，如果在含有 α-氢的烷基上对此氢进行氘代，则观察到动力学同位素效应，表明在反应中发生了 α-氢的转移。这些事实都支持了中间体 B 的结构。

在质子溶剂如甲醇中，反应按图 6.37 的机制进行。中间体 A 迅速转化为溶剂捕获

的 hydroperoxy sulfurane 中间体 C 或氢键稳定化了的过氧亚砜(persulfoxide)中间体 D,从而避免了 A 分解为硫醚和基态氧导致的物理猝灭。由于一个单重态氧分子用于氧化两个硫醚,产物生成的量子产率最高可达 2。

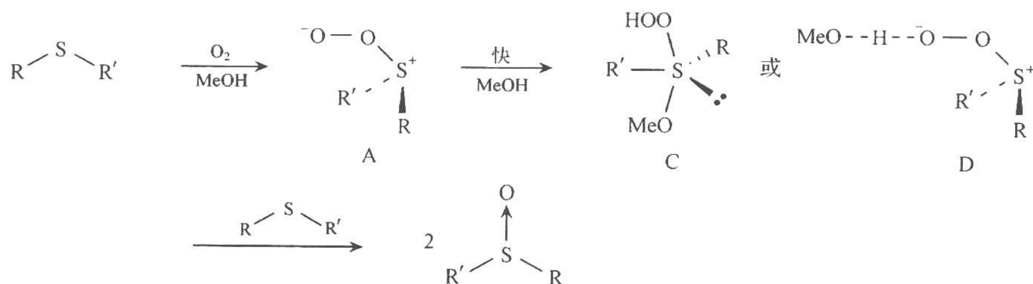


图 6.37　质子溶剂中单重态氧的反应机制

亚砜可继续与单重态氧反应而得砜。

除硫以外,$^1O_2$ 也可以与含 Se、P 等杂原子的化合物反应。膦(R_3P)和亚磷酸三酯[$(RO)_3P$]的单重态氧氧化得到膦氧化物[R_3PO 或 $(RO)_3PO$]为主要产物。这类反应的机制过去研究较少。20 世纪 90 年代以后的研究表明,反应中可能生成了亲电的磷代二氧杂环丙烷中间体。三芳基膦的单重态氧反应机制如图 6.38 所示。

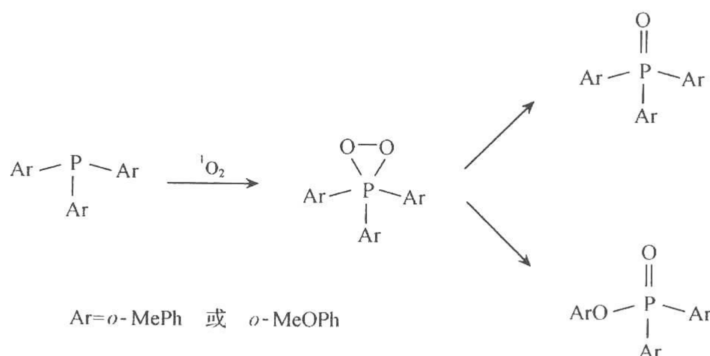


图 6.38　三芳基膦与单重态氧的反应机制

胺是单重态氧的有效猝灭剂[65]。一般认为猝灭经两者之间的电荷转移相互作用进行。叔胺,特别是芳香族叔胺对单重态氧主要进行物理猝灭。其他胺类有时可与$^1O_2$ 发生化学反应,但对这些反应的产物和机制的详细研究仍较少[141]。一些例子可参见 6.4.2 节。

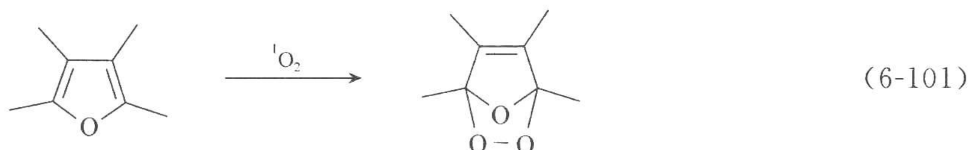
6.3.4　杂环化合物的单重态氧反应

杂环化合物在与单重态氧反应时,作为富电子烯烃或 1,3-二烯而发生 ene 反应、[2+2]或[4+2]环加成反应。从这些初级反应得到的氢过氧化物、二氧杂环丁烷或内过氧化物往往作为后续反应的中间体,并取决于反应物结构和反应条件而转化为不同的氧化产物。这些氧化产物很多是有用的有机合成中间体或天然产物中的基本结构单元。杂环化合物的光氧化反应也为生物体内的一些含杂环或不含杂环的复杂生物活性物质的生源合成提供了途径。由于这些原因,杂环化合物的单重态氧反应一直受到很多注意。已有一些综述文章较为详细地介绍各类杂环化合物的光氧化反应[105,142~144]及其合成应

用[142,145~147]。我们在这里简单地介绍各类杂环化合物的单重态氧反应。

1. 呋喃和苯并呋喃[105,142,144,148]

呋喃与单重态氧的反应一般按[4+2]方式进行，得到内过氧化物——2,3,7-三氧杂双环[2,2,1]庚-5-烯为初级产物[式(6-101)]。这些内过氧化物一般都很不稳定，只能在低温下进行分离和鉴定。呋喃环上α-位如有烃基存在，可使内过氧化物稳定性提高，稳定能力为Me>Ph>H>OMe。也有报道表明，β-位上如有吸电子基，也能增加内过氧化物的稳定性。



(6-101)

由于内过氧化物的不稳定性，呋喃光氧化的主要合成价值在于可根据呋喃环上的取代基和反应条件的不同，把内过氧化物转变为不同的最终氧化产物。内过氧化物的主要反应途径有：

(1) 在非质子溶剂(如CH_2Cl_2、$CHCl_3$、CCl_4、$MeNO_2$、丙酮、苯等)中，内过氧化物在加热时主要是发生O—O键均裂，产生双自由基中间体，其后续反应与呋喃环上的取代基有关。呋喃、2-甲基呋喃、2-乙基呋喃等的内过氧化物在低温下都可分离并用^1H和^{13}C NMR谱检定。加热时，经O—O键均裂为双基中间体而得双环氧乙烷产物和环氧内酯产物。而对2,5-二甲基呋喃，低温下内过氧化物可复合为二聚体，但在60℃以上，以较高产率得双环氧乙烷产物，而无环氧内酯产物(图6.39)。

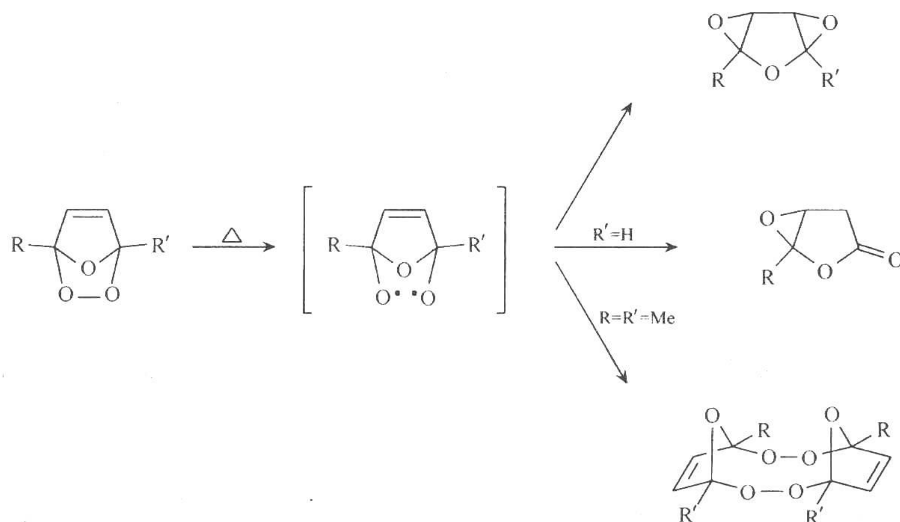


图6.39 呋喃内过氧化物的热分解

(2) 内过氧化物可为三苯膦、硫醚(Me_2S、Et_2S)还原，几乎定量地得到烯二酮产物(图6.40)。

(3) 在质子溶剂如甲醇和水中时，溶剂作为亲核剂使内过氧化物发生快速的溶剂化反应。在这些溶剂中进行氧化时，内过氧化物无法分离，而转化为相应的烷氧基氢过氧化物(图6.40)。溶剂化反应是高度区域性和立体选择性的。

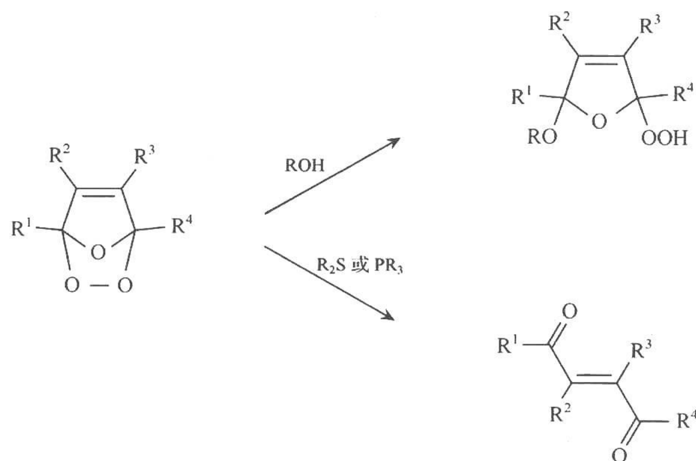
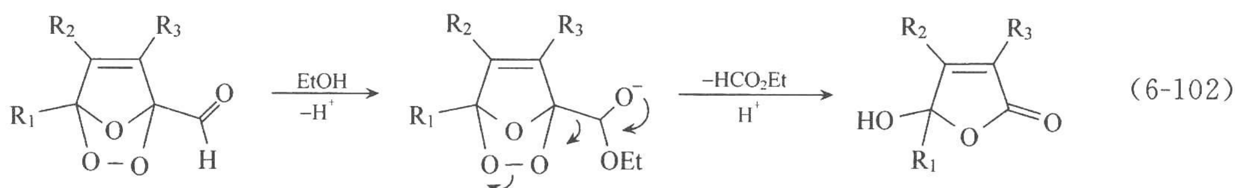
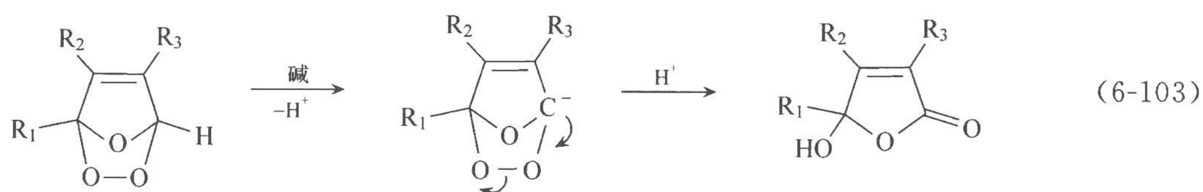


图 6.40　呋喃内过氧化物的反应

(4) 呋喃甲醛衍生物，β-位上有1～2个吸电子基而α-位未取代的呋喃，以及某些α-位未取代或α-位单一取代的呋喃，在醇溶液或碱性溶剂中与$^1O_2$反应时，主要得到羟基丁烯酸内酯。在呋喃甲醛衍生物的反应中，醇作为亲核剂进攻醛基引起O—O键异裂而导致丁烯酸内酯生成[式(6-102)]，产量较高(如呋喃甲醛在乙醇中反应的产率为95%)。丁烯酸内酯类化合物是有机合成中有用的中间体，也是很多天然产物中的结构单元[149]。对β-取代而α-位未取代或α-位单一取代的呋喃，它们在碱性溶剂或在外加碱(如胺)存在时的反应是通过碱对α-位除质子引起O—O键异裂而进行的[式(6-103)]。



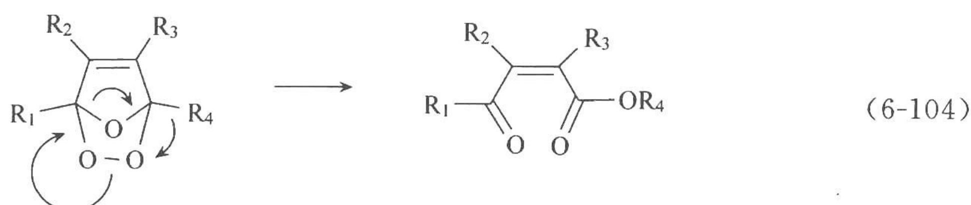
(6-102)



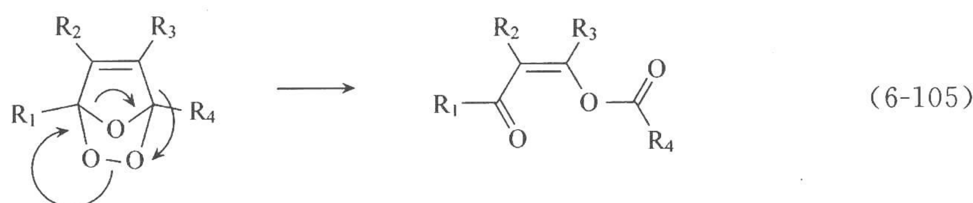
(6-103)

呋喃环上吸电子基的存在，使呋喃对单重态氧的反应活性降低。在甲醇中进行反应时，2,5-二甲基呋喃的反应速度为$1.8\times10^8\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，而呋喃甲醛的反应速度为$8.4\times10^4\,L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$。

(5) 一些α-取代呋喃的内过氧化物可发生Baeyer-Villiger氧化方式的重排而得到α,β-不饱和酯或烯醇酯[式(6-104)和式(6-105)]。



(6-104)



(6) 1-烷氧基呋喃的内过氧化物在热解时可生成羰基氧化物中间体。作为一个1,3-偶极化合物,它可以与烯烃(C=C)和羰基(C=O)进行1,3-偶极环加成,也可被醇、肟等捕获(图6.41)。

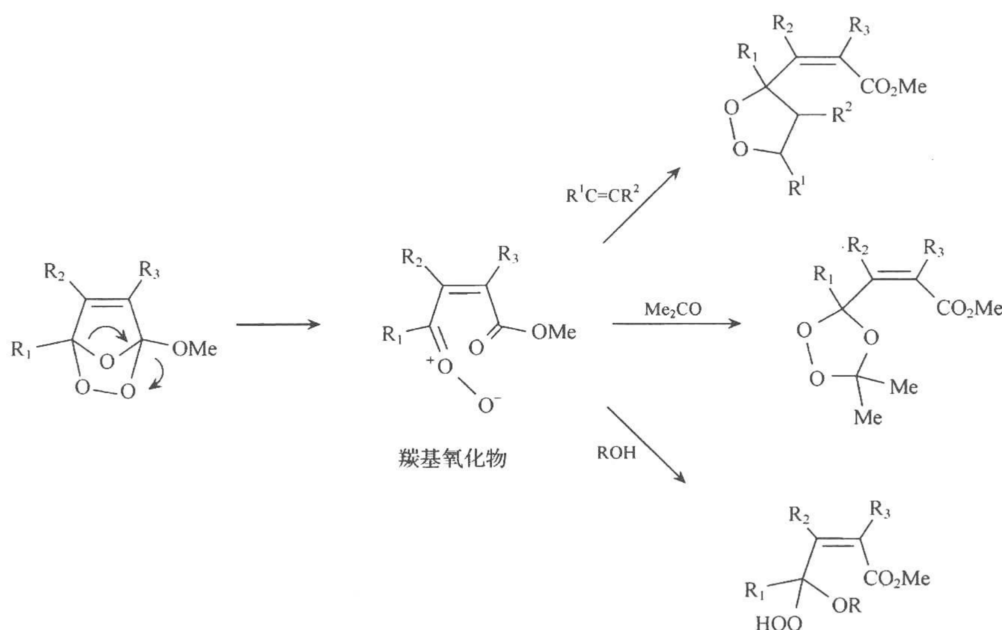


图6.41 1-甲氧基呋喃内过氧化物的热分解

呋喃的内过氧化物的上述反应已在有机合成、特别是一些复杂结构的天然产物的合成中获得广泛的应用[146]。这里举一个例子[150~151]。

轮叶木姜子醇(litseaverticillol)是一类从某种越南灌木中分离出来的具有抗艾滋活性的倍半萜。其中很多成员可以通过含呋喃环的天然产物 sesquirosefuran 的连续单重态氧反应来合成(图6.42)。

在上述反应序列的第一个单重态氧反应中,内过氧化物在甲醇溶液中发生溶剂化反应得到甲氧基氢过氧化物。它被硫醚还原并脱去甲醇为烯二酮产物。后者在碱的作用下发生分子内 Aldol 反应得到轮叶木姜子醇 A 或 B,以及 C 或 K。A 或 B 再在二氯甲烷中以支链末端的烯丙基与单重态氧进行 ene 反应而得两个氢过氧化物。它们可分别被 PPh_3 还原而得 D 或 E,以及 F 和 G 或至今尚未分离得到的 I 和 J。

这条合成路线的成功也提示,这些轮叶木姜子醇在机体内的生源合成可能正是从 sesquirosefuran 开始,经此路线进行的,而且 D、E、F、G、I 应是从第一代成员 A、B、C、K 经第二个单重态氧反应(ene 反应)生成的第二代成员。只不过在机体内,反应中的溶剂(也是亲核试剂)甲醇应由水代替。

苯并呋喃与单重态氧的反应一般经呋喃环上的[2+2]反应进行,而不发生破坏苯环芳性的[4+2]反应[152]。生成的氧杂环丁烷产物在非质子溶剂中一般裂解为二羰基化合

图 6.42 倍半萜类天然产物的合成

物,或在有还原剂存在时,可还原为二醇。而在质子溶剂中,则发生溶剂化反应。如甲基呋喃香豆素在含水溶剂中的单重态氧反应得 3 个产物,分别由[2+2]反应和 ene 反应生成(图 6.43)。

图 6.43 甲基呋喃香豆素与单重态氧的反应产物

2. 吡咯和吲哚[105, 142~144]

吡咯作为烯胺型的反应物，是比呋喃更为富电子的杂环。它对$^1O_2$有很高的反应活性。与呋喃主要以内过氧化物为初级产物不同，吡咯的单重态氧反应中经常得到由全部三种可能的初级产物(内过氧化物、二氧杂环丁烷和氢过氧化物)转化而得的复杂的产物混合物(图6.44)，有时还有较多的由氧化-聚合而产生的溚状物。产物的复杂性在一定程度上影响了吡咯光氧化反应的合成应用。但在仔细分析反应物结构和反应条件对反应途径的影响以及反应机制的基础上，往往仍能设计出合理的反应物结构和反应条件，提高反应的选择性和产率，产生有较高合成价值的反应。吡咯和吲哚是很多生物活性分子如胆红素、色氨酸等的结构单元，它们的光氧化反应研究也为深入了解和解释这些生物活性分子的活性提供了知识。

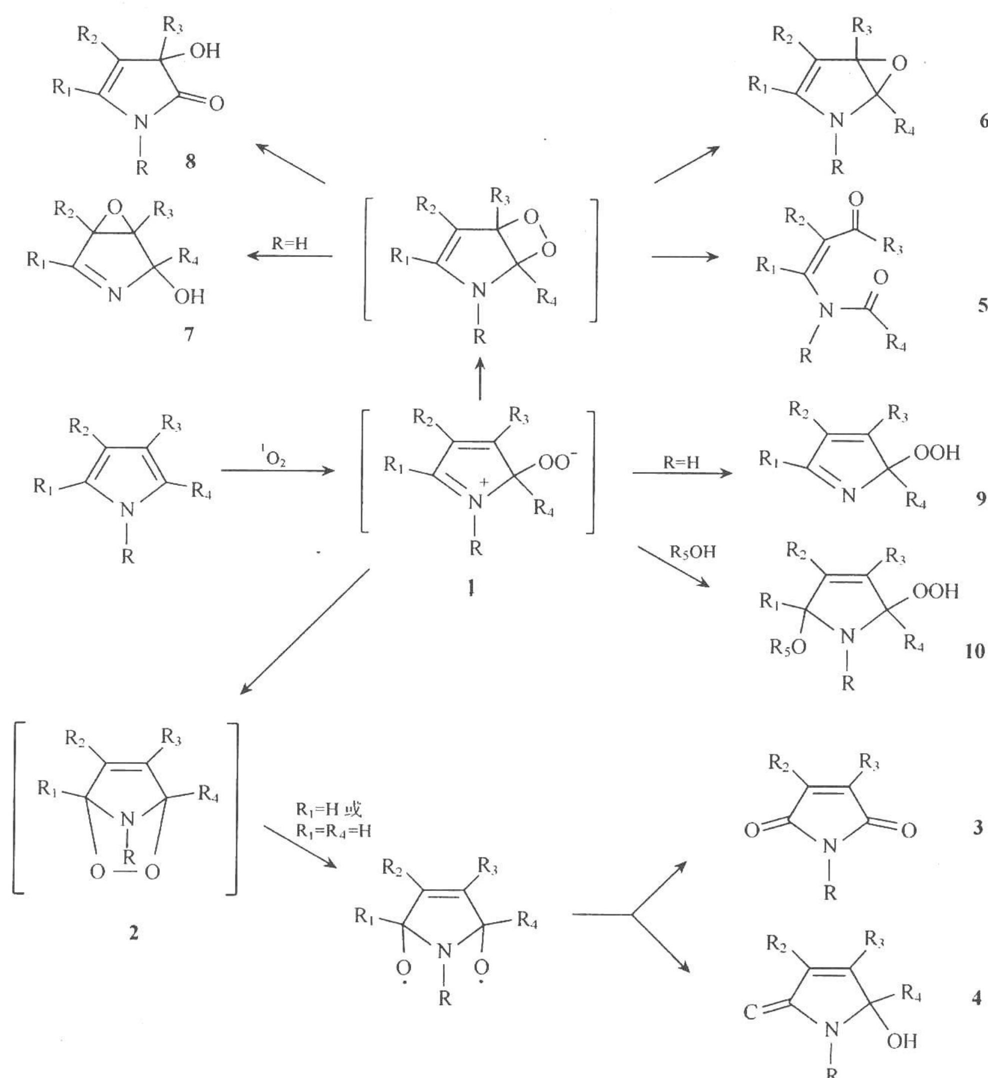


图 6.44 吡咯与单重态氧的反应产物与机制

在吡咯与$^1O_2$的反应中，内过氧化物、二氧杂环丁烷和氢过氧化物可能都来自氧对吡咯α-碳的亲电进攻导致的两性离子中间体(图6.44中的**1**)。

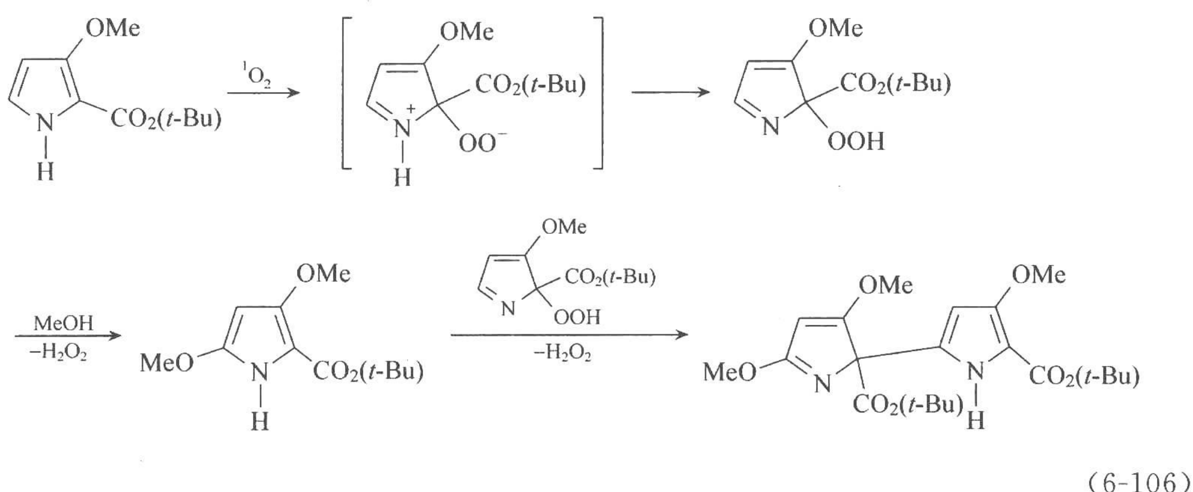
内过氧化物**2**是高度不稳定的，仅能在低温用NMR测量证实其存在。对α-碳上无

取代基或仅有一个取代基的吡咯，内过氧化物的分解导致马来酰亚胺 **3** 和羟基内酰胺 **4** 产物的生成。这与呋喃的内过氧化物分解常导致呋喃环打开的情况不同。

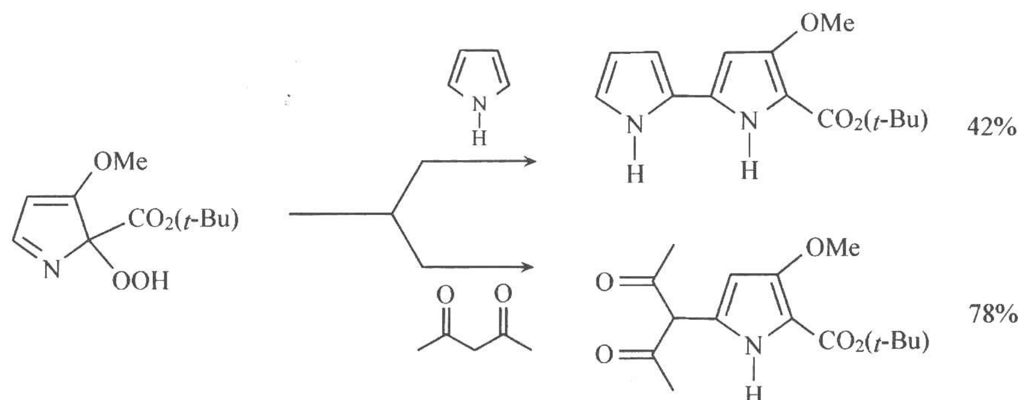
二氧杂环丁烷的分解可导致 O—O 键的裂解而得开环的 1,5-二羰基产物 **5**，也可得 2,3-和 3,4-环氧乙烷产物 **6** 和 **7** 和羟基内酰胺 **8**。

两性离子可以质子化而得到氢过氧化物 **9**（当 R＝H 时），也可以被溶剂或者外加亲核剂（如醇）捕获，得烷氧基氢过氧化物 **10**。氢过氧化物 **9** 是高度亲电的，它可与亲核试剂如另一分子吡咯反应，这是导致在吡咯光氧化中出现聚合现象的原因之一。

由于可有数种反应途径的竞争，反应往往较为复杂。但适当地调节吡咯环上的取代情况，有可能影响反应途径间的竞争，使反应的选择性和产率提高。在吡咯环上引入吸电子基可适当降低吡咯的反应性能，并稳定反应的中间体和产物。因此，同时具有吸电子基和给电子基的反应物常可获得更高的反应产率[153~154]。例如，3-甲氧基吡咯-2-羧酸叔丁酯与 $^1O_2$ 的反应经两性离子中间体得到氢过氧化物产物，后者可为各种亲核试剂如甲醇、胺（六氢吡啶、吗啉、吡咯、咪唑等）以及 β-二羰基化合物的烯醇负离子捕获[式(6-106)、式(6-107)]。



(6-106)



(6-107)

这些反应成为在吡咯 α-位引入亲核基团的方法，也可用于合成 α,α'-联吡咯化合物，它们已在天然产物合成中获得应用。例如，从联吡咯化合物可以经与 $^1O_2$ 的[4＋2]反应和内过氧化物的重排反应合成从植物中提取的 *d*，*l*-和 *meso*-isochrysohermidin（图 6.45）[155,156]。

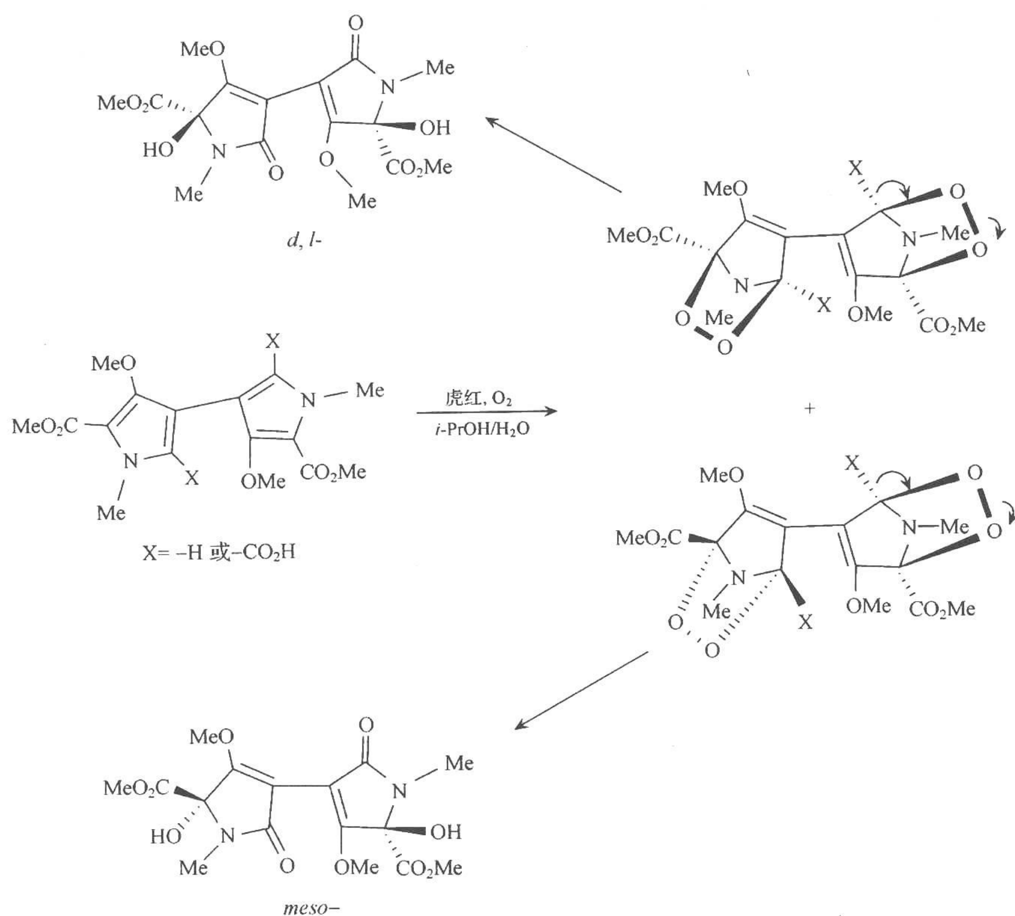


图 6.45　联吡咯与单重态氧的反应机制与产物

吲哚的单重态氧反应不发生破坏苯环芳性的[4＋2]反应。$^1O_2$ 对烯胺双键的进攻导致两性离子中间体生成。它可被分子内的亲核基团如羟基或反应体系中的亲核剂如醇等捕获；在无内外亲核剂时，则转变为二氧杂环丁烷，并由后者分解而得邻酰基酰替苯胺产物(图 6.46)。二氧杂环丁烷很不稳定，仅在少数情况下可在低温用 NMR 谱证实其存在。但 N 原子上有乙酰基时，吲哚的二氧杂环丁烷的稳定性提高。其中部分甚至可以在室温或稍低于室温的温度下分离并进行光谱鉴定。如 *N*-乙酰基-2-甲基-3-叔丁基吲哚的二氧杂环丁烷在 20℃时半衰期为 5h[157]。乙酰基降低了氮原子的给电性，使 N 原子向二

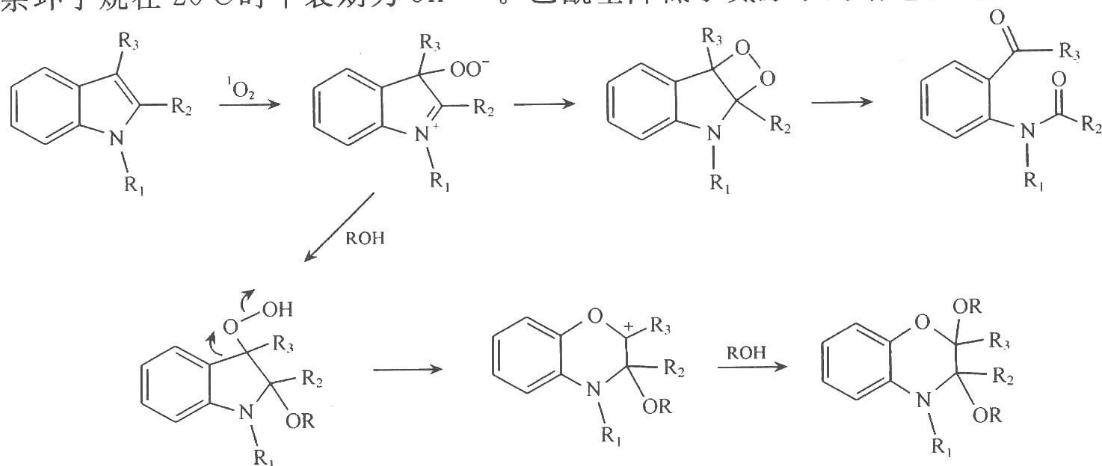


图 6.46　吲哚在质子溶剂中与单重态氧的反应机制与产物

氧杂环丁烷的电荷转移作用减弱，从而提高了后者的稳定性。乙酰基吲哚的反应性能也与相应的 *N*-甲基吲哚有较大不同。对 *N*-乙酰基-2，3-二烷基吲哚，在2，3-位上烷基为位阻较小的甲基或乙基时，在非质子溶剂中主要发生对 *N*-甲基吲哚少见的 ene 反应(图6.47)，而在甲醇溶剂中，也不发生溶剂对两性离子的捕获而是以二氧杂环丁烷的生成为主，伴以后者分解而得的二羰基化合物和部分 ene 反应的产物。当3-位上的烃基为叔丁基时，$^1O_2$ 进攻 C_3 而进行 ene 反应的位阻较大，此时也只发生[2+2]反应(图6.47)[157]。

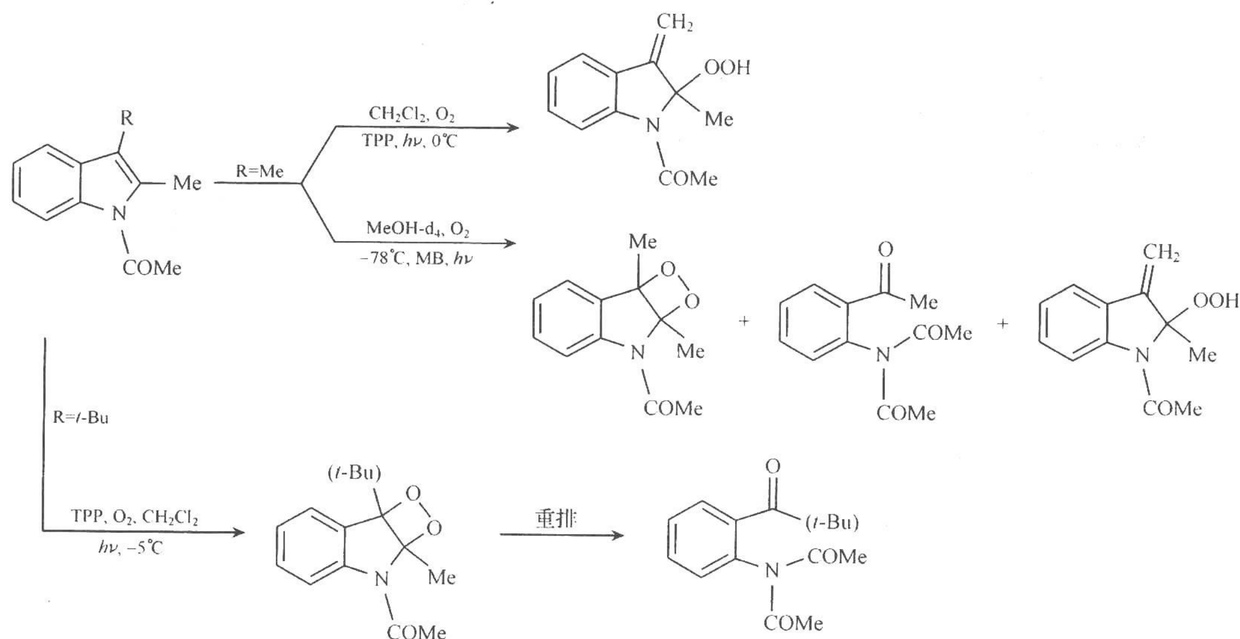


图 6.47　*N*-乙酰基吲哚在不同条件下与单重态氧的反应机制与产物

3. 噁唑[142～144, 158]

噁唑是很活泼的单重态氧受体。它们与单重态氧的反应，无论是在质子溶剂(如甲醇)或非质子溶剂(CH_2Cl_2、$CHCl_3$ 等)中进行，都按[4+2]方式进行，常以近于定量的产率得到内过氧化物，后者一般在室温重排为三酰胺(triamide)产物(图6.48)。

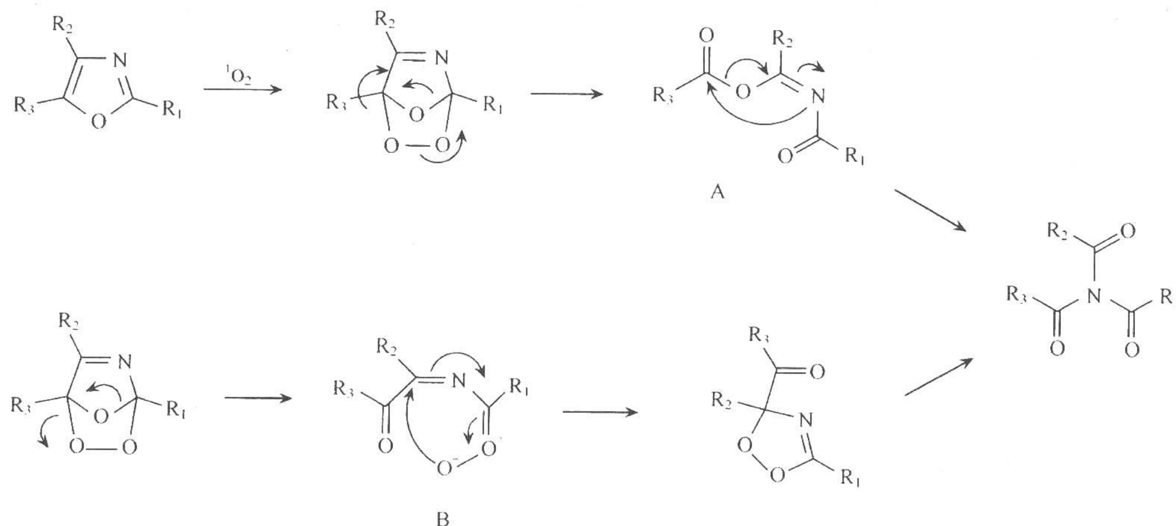
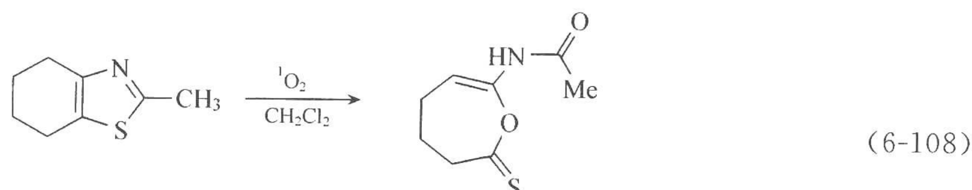


图 6.48　噁恶唑衍生物与单重态氧的反应

重排可能经 Baeyer-Villiger 式的重排机制进行，先得到酰氧基亚胺中间体 A，再经酰基从 O 到 N 的迁移得到三酰胺；也可能先生成羰基氧化物中间体 B，再成环为二氧噁，后者中酰基(R_3CO)的 1,2-迁移导致三酰胺生成(图 6.48)。两种可能的机制都有一些实验证据，如在分子结构限制了酰基的从 O 到 N 的迁移时，酰氧基亚胺 A 可以分离，如式(6-108)中噻唑的反应[159]。而由 5-烷氧基噁唑在 DABCO 存在时与单重态氧的反应(MB 敏化，$CHCl_3$)，可以高产率地得到稳定的二氧噁产物[160]。

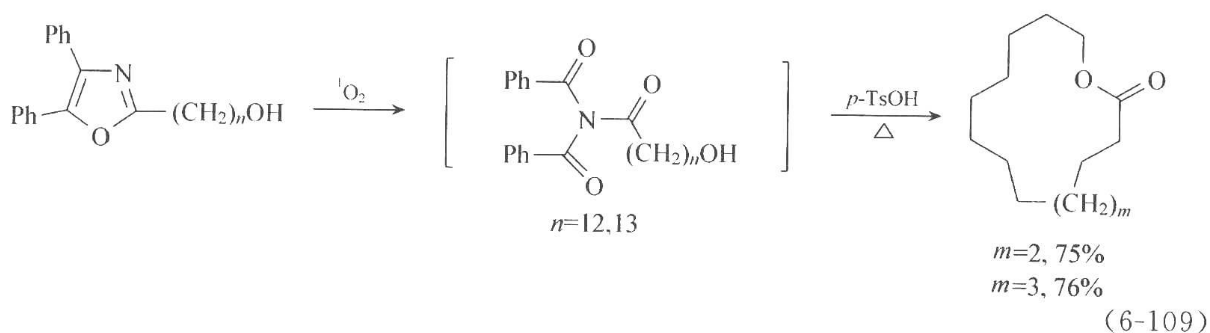


(6-108)

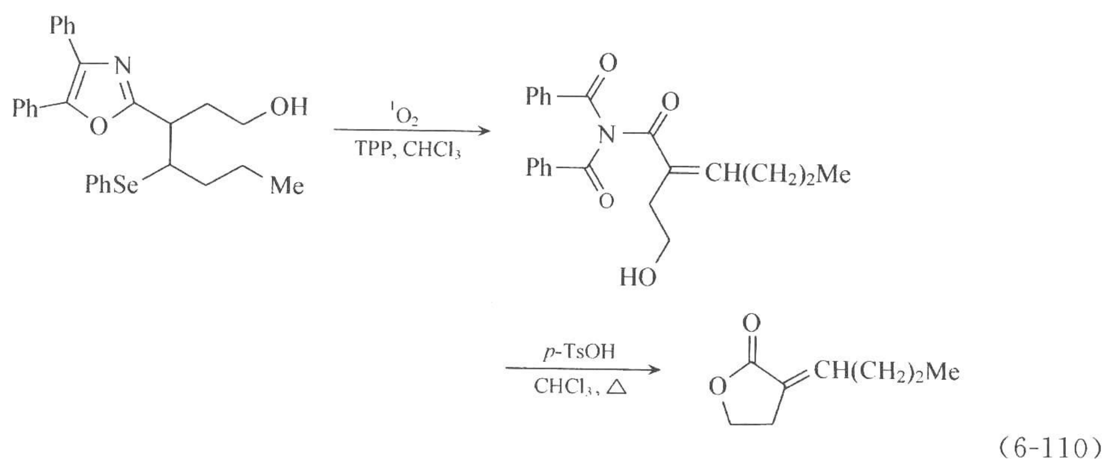
噁唑与单重态氧的反应常以高产率得到三酰胺产物。在反应中，噁唑环上的三个碳原子连同其上的取代基分别转变为连接于 N 原子上的三个酰基。由于另外两个吸电子的酰基的存在，这些酰基都受到活化，易受分子内或分子外的亲核剂进攻而转变为羧酸衍生物。因此，三酰胺可看成是酰基合成子。在此意义上说，噁唑的单重态氧反应可用于羧酸的保护与活化[158]。

已经发现，当噁唑环上有两个苯基和一个脂烃基时，在生成的三酰胺中，脂酰基优先与亲核剂反应而从 N 原子上脱去，从而实现了对三个酰基的选择性脱保护[161]。这些发现已使噁唑的单重态氧反应在合成上获得了很多应用。

例如，在噁唑上引入亲核基团后，可以用来合成中到大环化合物。如通过式(6-109)的反应可以通过分子内亲核反应以较高产率合成大环内酯[162]。使用这种方法，也可以合成除 4 节环内酯以外的其他 5～8 节的环内酯。如用式(6-110)的反应合成了具有环外双键的 γ-丁内酯[158]。

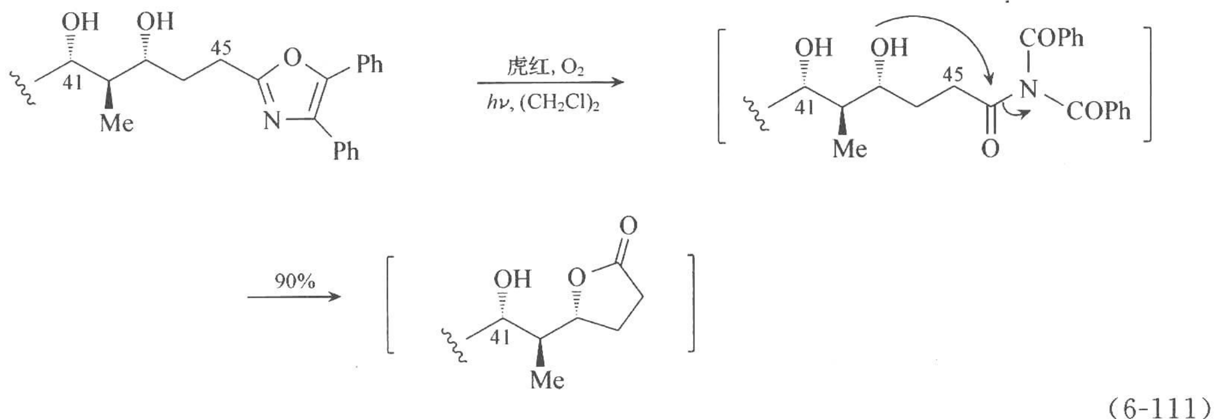


(6-109)



(6-110)

最近，在进行聚酮类(poliketide)天然产物 oasomycin 的全合成过程中，对它的 C_{29}～C_{46}片断的目标化合物，成功地利用噁唑的单重态氧反应进行了合成[式(6-111)][163]。



(6-111)

4. 咪唑[105, 142～144]

咪唑的单重态氧反应产生不稳定的内过氧化物，它的分解方式对环上取代基的性质和位置很敏感，并时常得到较为复杂的产物或发生聚合。当 N 和 C-2 上接有氢原子时，内过氧化物分解先得到氢过氧化物。后者继续分解的详细机制已对 4,5-二苯基咪唑详细研究过。这些反应得到高度裂解产物，释出二氧化碳(图 6.49)[163～165]。因此，咪唑

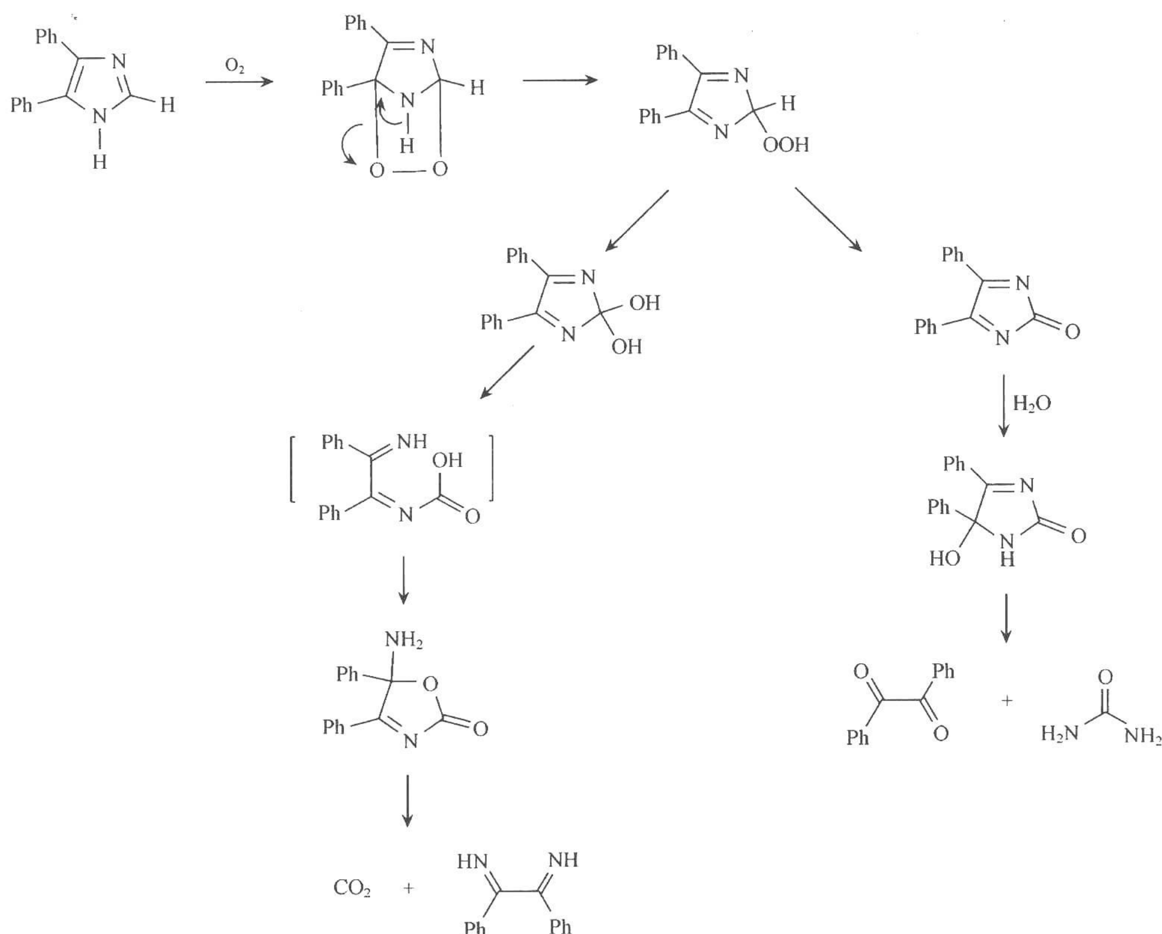
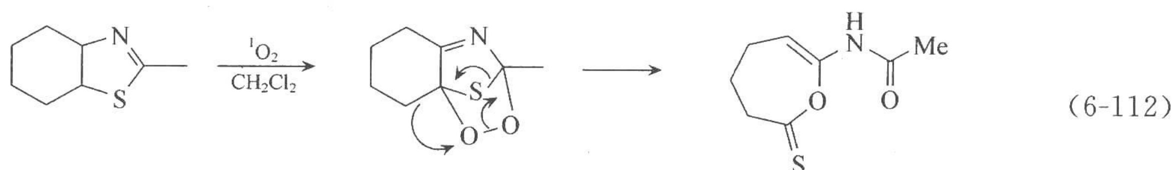


图 6.49 咪唑衍生物与单重态氧的反应

与$^1O_2$反应的合成应用研究较少。在氮原子上连有氢原子而C-2上有取代基时，内过氧化物易于转化为氢过氧化物或二氧杂环丁烷。例如，2,4,5-三苯基咪唑(lophine，酪酚)与$^1O_2$反应生成的二氧杂环丁烷在分解为二羰基化合物时，产生化学发光(CL)，是得到较广应用的化学发光体系之一(参见第6.6.4节)。

5. 噻唑[105, 142~144]

噻唑的光氧化反应研究较少，已知噻唑的内过氧化物在非质子溶剂中按与噁唑内过氧化物相似的机制分解，得酰胺产物。如四氢苯并噻唑的反应得乙酰胺产物[式(6-112)][159]。



(6-112)

2,4,5-三苯基噻唑与$^1O_2$在CH_2Cl_2中的反应得到相应的硫代三酰胺产物，但在醇中则给出二酮产物(图6.50)[166]。

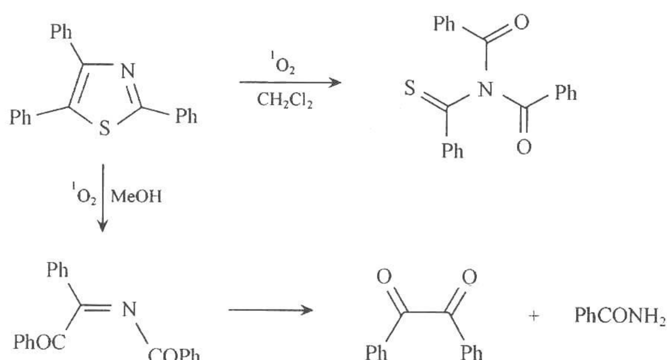


图6.50 三苯基噻唑衍生物与单重态氧的反应

6. 噻吩[105, 142, 144]

噻吩和芳基取代噻吩对单重态氧是惰性的。这反映了噻吩比呋喃和吡咯有更强的芳性。但环上有烷基取代时，对$^1O_2$的反应性提高。2,5-二甲基噻吩与$^1O_2$在甲醇中的反应得*cis*-sulfine，而在$CHCl_3$中，则得可能是从二氧杂环丁烷分解而来的二酮(图6.51)。对

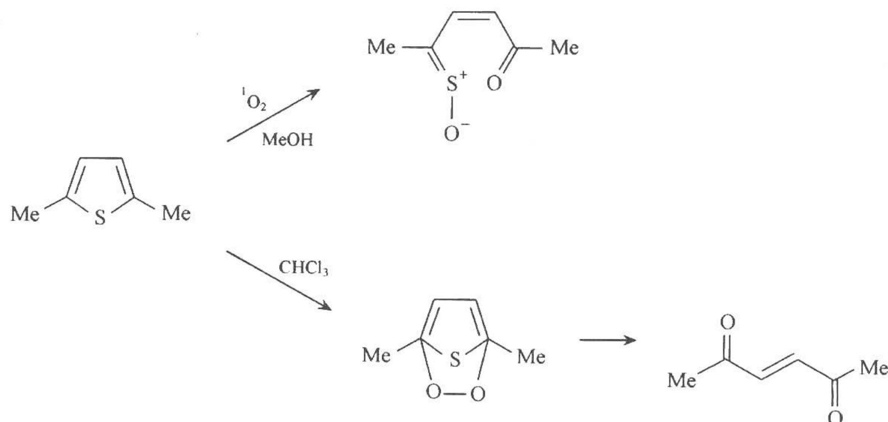


图6.51 2,5-二甲基噻吩在不同条件下与单重态氧的反应

于 sulfine 的生成机制，尚无一致的解释。

噻吩的内过氧化物可以向一些环烯烃和双环烯烃(如降冰片烯)[167]以及环炔烃[168]转移一个硫原子，使烯烃以高产量并立体选择性地转化为硫杂环丙烷。例如，图 6.52 中的内过氧化物可由相应的噻吩与$^1O_2$ 在－30℃反应而以定量的产率制得。它在 $CHCl_3$ 溶液中在－20℃可稳定存在数天并测得其^1H 和^{13}CNMR 谱，但在 0℃时迅速分解而得元素硫和不稳定的三酮 **12**，后者通过重排与半缩酮 **13** 处于平衡。如在－30℃时把内过氧化物的 $CHCl_3$ 溶液加入环烯烃并升温至 25℃，则发生硫原子转移反应而得硫杂环丙烷产物及三酮和半缩酮。例如，对降冰片烯，硫杂环丙烷产率为 57%(用 1.3 当量的烯烃)，而三酮和半缩酮的产率分别为 26%和 38%。对反式环辛烯，则当用等当量的烯和内过氧化物时，可以大于 95%的非对映立体选择性和 92%的产量得反式的硫杂环丙烷产物。对顺-环辛烯，则以大于 95%的非对映立体选择性和 64%的产量得 *cis*-硫杂环丙烷产物。这样高的立体选择性表明反应可能是经协同机制进行的。建议的硫转移试剂是硫氧杂环丙烷 A 和 B(图 6.52)。

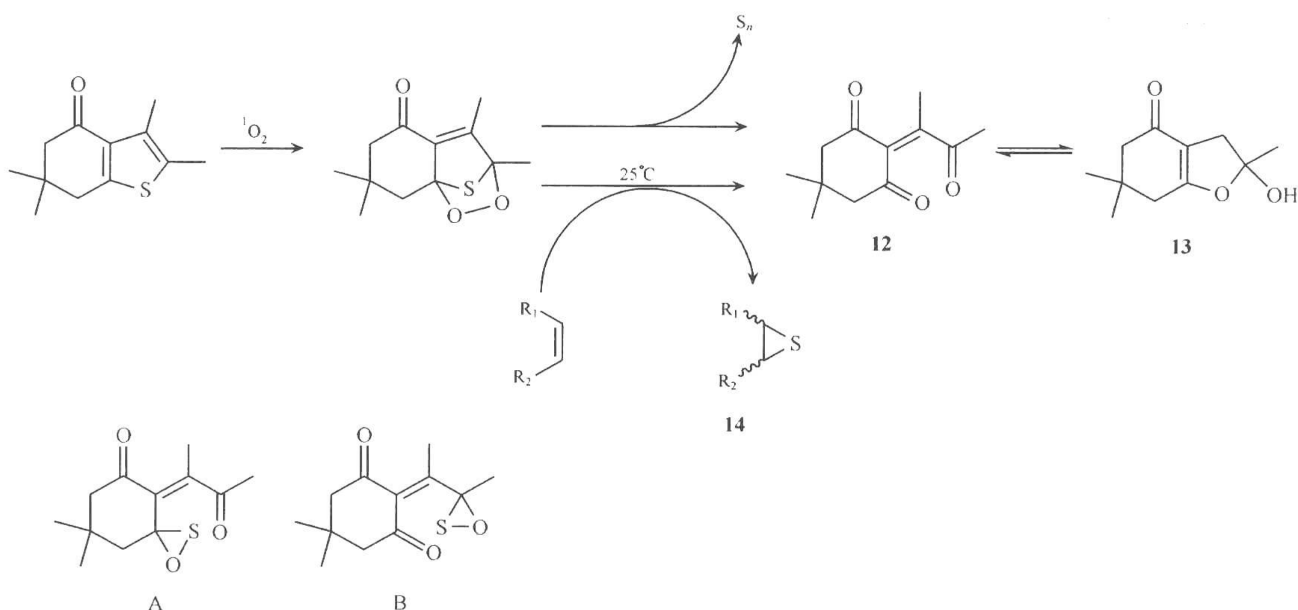


图 6.52 噻吩衍生物与单重态氧的反应

7. 其他杂环化合物[105, 142, 144]

异噁唑和 1,2,5-以及 1,3,4-噁二唑对单重态氧都是惰性的。含氮六节杂环如吡啶、吡嗪、嘧啶本身对单重态氧也都是惰性的。只有当环上有羟基、烷氧基或氨基等强给电子基时可以与单重态氧进行反应。它们的二氢化衍生物可以作为烯胺与$^1O_2$ 反应。中氮茚是高度富电子的含有跨环氮原子的杂环，是吲哚的等电子体。它们与单重态氧的反应已有研究[169,170]。

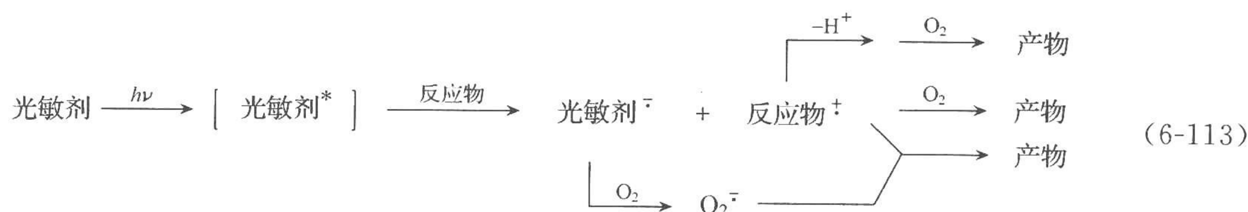
6.4 电子转移光氧化反应

电子转移光氧化反应是从 20 世纪 70 年代以后，随着有机化合物的光诱导电子转移反应研究的迅速发展而出现的一个光氧化反应的新领域。这些电子转移光氧化反应中都

涉及反应体系中激发态与基态物种之间的某种电子转移过程，并以自由基离子对为反应中间体。

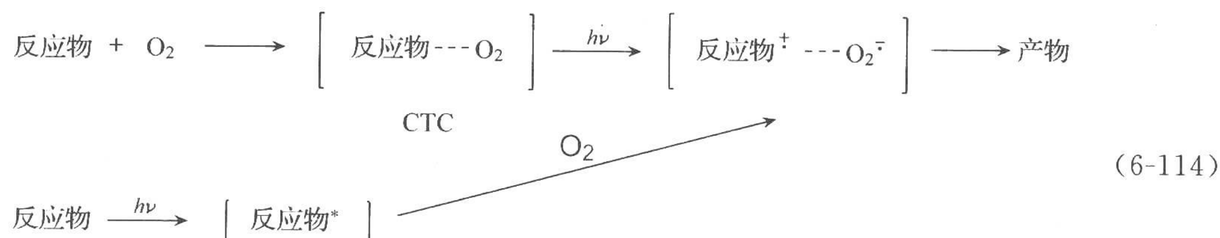
取决于参与电子转移过程的激发态与基态的物种的不同，电子转移光氧化反应可按不同的机制进行。目前已知的主要的电子转移光氧化反应可以分为三类。

最常见的一类反应是通过作为电子受体的激发态光敏剂与作为电子给体的基态反应物之间的电子转移，产生光敏剂负离子自由基和反应物正离子自由基而进行的[式(6-113)]。



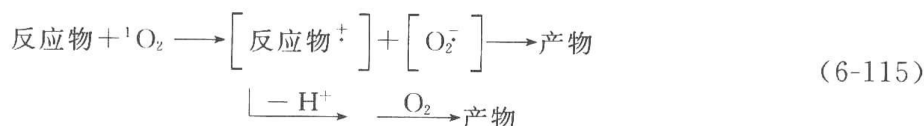
(6-113)

第二类反应是通过光照反应物与基态氧生成的电荷转移络合物(charge transfer complex，CTC)，或通过激发态反应物与基态氧之间的电子转移，产生反应物正离子自由基和超氧负离子自由基而进行的[式(6-114)]。



(6-114)

第三类是通过基态反应物与反应体系中经某种途径生成的单重态氧进行电子转移而进行的[式(6-115)]。



(6-115)

6.4.1 经激发态反应物与氧的 CTC 或经激发态反应物与基态氧的电子转移进行的光氧化反应

很多富电子化合物可以作为电子给体与基态三重态氧生成电荷转移络合物(charge transfer complex，CTC)。CTC 是基态三重态物种，它的生成的标志是在原反应物的可见-紫外光谱的长波方向出现新的 CTC 的宽阔而一般无精细结构的吸收带。有时，CTC 的吸收波长与反应物的长波吸收带波长比较接近，则 CTC 的生成可表现为原化合物光谱的长波吸收的略为增强。用与 CTC 吸收波长相应的光进行照射，得到激发三重态的 CTC($^3CTC^*$)，它可经图 6.53 中所示的多种途径蜕变[171~173]。图 6.53 中以 RH 代表反应物。

激发三重态 CTC 在具有足够的能量时，在非极性溶剂中，可有效地产生激发三重态反应物和三重态氧。而$^3RH^*$可再与基态氧发生能量转移产生单重态氧。在极性溶剂中，$^3CTC^*$亦可离解为三重态离子自由基对，后者可在离子自由基对中发生质子转移而

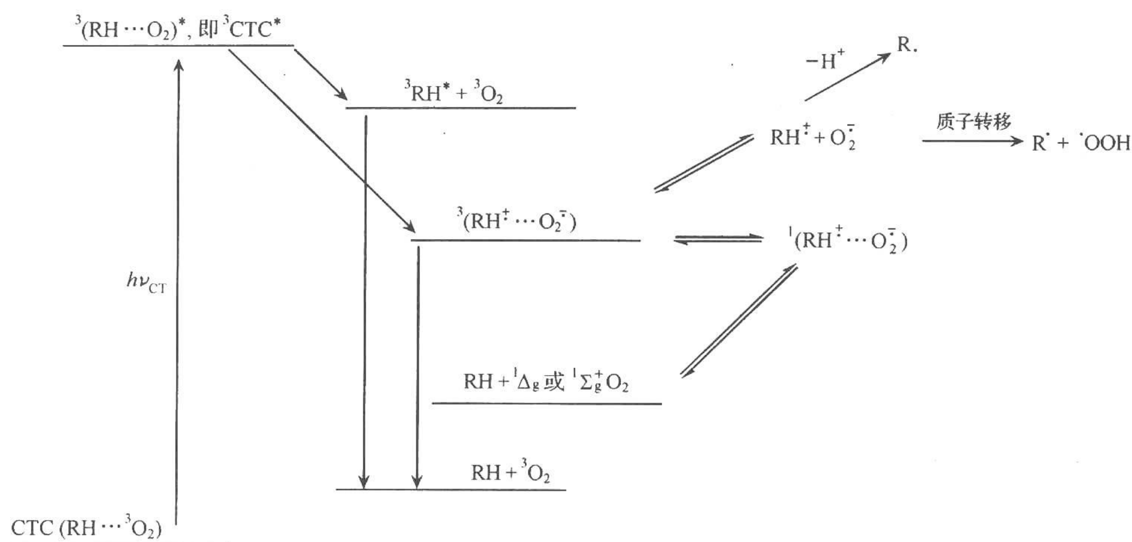


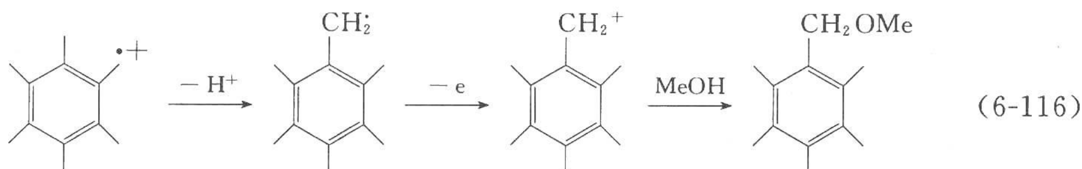
图 6.53　含电子给体基团化合物与基态氧的电荷转移复合物的光诱导氧化反应

得自由基 R·。R·也可以由 $RH^{\dagger}$ 直接脱质子而生成($RH^{\dagger}$ 的酸性较高,如甲苯正离子基在 DMSO 中的 pK_a 为-20)[174]。三重态离子自由基对$^3(RH^{\dagger}\cdots O_2^{\overline{\cdot}})$可衰变为基态反应物和三重态氧,亦可经系间穿越转变为单重态离子自由基对,后者则可经反向电子转移衰变为基态反应物和单重态氧。这些过程间的竞争与$^3CTC^*$的能量、溶剂极性等有很大关系。在非极性溶剂中,可有较多的单重态氧生成,而在极性溶剂中,则 $(^3RH^*\cdots{}^3O_2)$态与三重态和单重态的离子自由基对以及与基态反应物($RH + O_2$)的耦合都增强,导致衰减为基态反应物的概率增加。从图 6.53 可以看到,反应中有 $RH^{\dagger}$、R·、$^1O_2$、$O_2^{\overline{\cdot}}$ 等活性中间体生成,它们可导致反应物 RH 的氧化产物生成。

目前已研究过的通过与氧的基态 CTC 的激发而进行的光氧化反应主要涉及多甲基苯,部分富电子烯烃和胺类。

1. 多甲基取代苯和萘[172, 175]

在苯-甲醇溶液中激发六甲基苯与氧的 CTC,得到五甲基甲氧甲基苯。它是由光照中生成的六甲基苯的正离子自由基脱质子为苄基自由基后再氧化为苄基正离子,并被甲醇捕获而生成的[式(6-116)]。



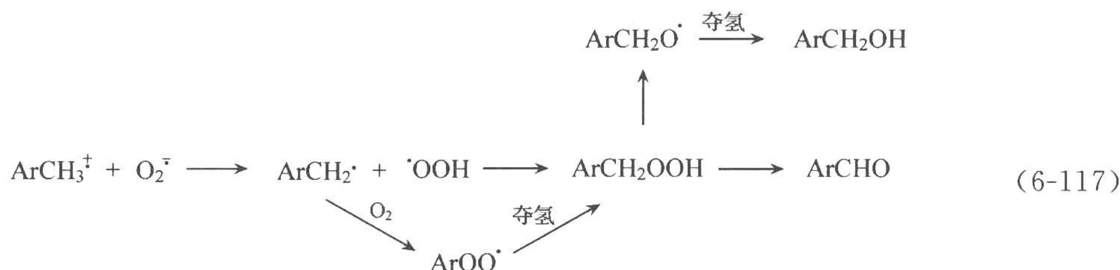
(6-116)

六甲基苯的正离子自由基的 pK_a 应小于 1[176],而超氧负离子基的 pK_a 为 4.4～4.8[177]。因此前者可以向后者进行快速的质子转移。

五甲基苄基自由基的氧化电位未见报道,但必定比对-甲基苄基的氧化电位(0.51V,SCE,MeCN)[178]要低。而氢过氧自由基的还原电位约为 1.4V[179],前者可被后者氧化为其正离子,然后被甲醇捕获而得产物。

在苯-甲醇中激发甲苯,1,3,5-三甲苯和 1,2,4,5-四甲苯与氧的 CTC 也导致氧化反应,但产物不是甲醇捕获的产物,而是相应的苯甲醛。激发五甲苯与氧的 CTC 而导致的

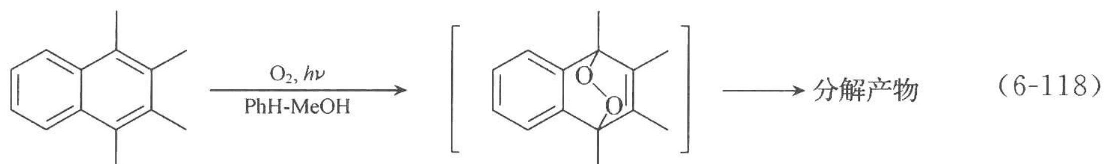
光氧化则得其苄醇。这些苯衍生物的苄基自由基氧化电位较高，被氧化为正离子的过程不能与被基态氧捕获的过程竞争，因此被基态氧捕获而得产物[式(6-117)]。



(6-117)

与多甲基取代苯不同，甲氧基甲苯和2,3-二甲基苯甲醚虽也与基态氧生成基态CTC，但激发CTC后并不发生光氧化反应。这可能是由于对位强给电子基甲氧基的存在，使正离子基酸性降低，在反应条件下无法有效离解为苄基自由基并继续反应而造成的。

1,2,3,4-四甲基萘(TMN)的氧化电位比六甲苯还低，在含甲醇的苯溶液中激发它与基态氧的CTC导致光氧化反应，但是得到的产物不是相应的醛或醇，而是由初级产物内过氧化物分解而来的产物[式(6-118)][180]。这里，一方面可能是由于TMN的正离子自由



(6-118)

基酸性较弱，不易离解为萘甲基自由基；另一方面，TMN与氧的激发态CTC的能量较高(−2.95eV)，由之产生激发三重态TMN($E_T=2.46$eV)和三重态氧的反应途径[式(6-119)]是大放热的，因此激发态CTC可高效转化为三重态TMN，而后者与基态氧进行电子转移得到单重态氧。单重态氧再与基态TMN反应，得内过氧化物。与TMN不同，上述六甲苯与氧的激发态的CTC的能量是3.18eV，而六甲苯的激发三重态能量为3.4eV。从激发CTC转变为$^3HMB^*$为吸热过程。相反，从激发态CTC转变为离子自由基对($HMB^{+\cdot}\cdots O_2^{-\cdot}$)是放热过程[离子自由基对的能量 $=E^{ox}_{1/2(HMB)}-E^{red}_{1/2(O_2)}=2.56$eV]。因此，HMB的反应循离子自由基对机制进行。



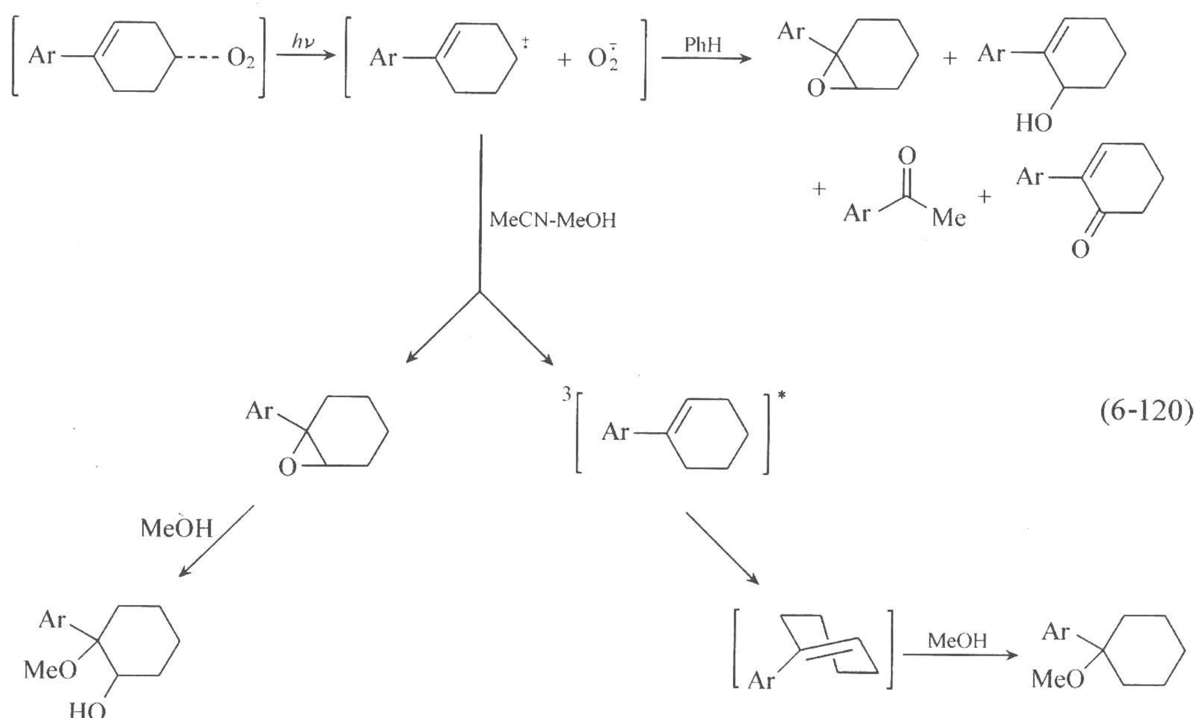
$$(TMN\cdots O_2)_{CTC} \xrightarrow{h\nu} {}^3(TMN\cdots O_2)^*_{CTC} \longrightarrow {}^3TMN^* + O_2 \qquad (6\text{-}119)$$

2. 富电子烯烃

双键上连有一个或多个较强的给电子基(烷基、芳基、烷氧基等)的富电子烯烃可与氧生成基态CTC。其中有的可经CTC激发而发生光氧化反应。

在苯溶液中用313 nm的紫外光照射苯基环己烯与氧的基态CTC，得环氧乙烷(22%)，2-苯基-环己-2-烯-1-醇和2-苯基-环己-2-烯-1-酮(共6%)和苯乙酮(4%)[式(6-119)]。如在乙腈溶液中照射CTC进行反应，也以近似的比例得到这几个产物。如在乙腈-甲醇(2/1,V/V)溶液中照射CTC，则主要产物为2-甲氧基-2-苯基环己醇(30%)，此外还有少量环氧乙烷(6%)、苯乙酮(9%)和1-甲氧基-1-苯基环己烷(2%)[181]。在对照实

验中发现，在乙腈溶液中，染料敏化的苯基环己烯的光氧化只得到氢过氧化物(45%)，而未发现有上述产物。同时，在乙腈-甲醇溶液中，激发CTC进行反应时，在反应体系中加入单重态氧的受体2,3-二甲基丁烯后，对产物生成和比例无影响。这些结果表明，在苯，乙腈和已腈-甲醇中经激发CTC进行的光氧化反应中，都没有单重态氧的参与。此外，又已知在1-氰基萘敏化的1-苯基环己烯在乙腈-甲醇溶液中的电子转移光氧化反应中，主要产物为甲醇对双键进行反马氏加成的产物，而没有上述产物生成。这表明，激发CTC时生成的产物也不是经苯基环己烯的正离子自由基进行的。相反，用自由基引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)在苯和乙腈-甲醇溶液中引发苯基环己烯的自动氧化反应，则分别得2-甲氧基-2-苯基环己醇和环氧乙烷为主要产物，与光照CTC时得到的结果相似。因此，照射CTC引起的苯基环己烯的光氧化反应可能是从最初生成的[烯烃正离子基-$O_2^{\cdot-}$]中间体产生某种自由基中间体，经类似于自动氧化的机制生成的。在乙腈-甲醇溶液中，产物1-甲氧基-1-苯基环己烷可能是经激发态CTC转变为苯基环己烯的激发三重态[激发态CTC的能量$E = E^{OX}_{1/2(烯烃)} - E^{red}_{1/2(O_2)} = 1.59-(-0.87) = 2.46eV = 57kcal \cdot mol^{-1}$，而苯基环己烯的激发三重态能量约为$56kcal \cdot mol^{-1}$]以后，再异构化为基态反式环己烯后加醇而生成的。产物2-甲氧基-2-苯基环己醇是由光照时甲醇对环氧乙烷进行亲核进攻导致开环而生成的[式(6-120)]。

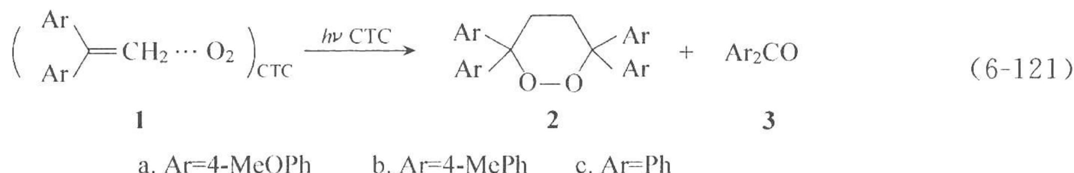


激发(4-甲基苯基)环己烯和(4-甲氧基苯基)环己烯与氧的基态CTC时(在苯或乙腈-甲醇溶液中)也发生光氧化反应，产物和产物比例与苯基环己烯时相似。

如果在氧饱和的乙腈-甲醇溶液中用254nm的光直接激发苯基环己烯，没有光氧化反应发生。这表明上述反应确实是通过激发CTC进行的。

苯环上具有给电子基(甲基或甲氧基)的1,1-二苯乙烯衍生物也与氧生成基态CTC。吸收带为320～380nm。用这一波长范围内的紫外光照射它们的苯，二氯甲烷或乙腈溶液，都可引起光氧化反应，得3,3,6,6-四芳基-1,2-二氧杂环己烷(**2**)和二苯甲酮产物

(**3**)[182][式(6-121)]。产物比例取决于溶剂极性和苯环上的取代基(表 6.6)。对氧化电位最高的1,1-二苯基乙烯,在三种溶剂中都只得到二苯甲酮产物,而对氧化电位最低的1,1-二(4-甲氧基苯基)乙烯,则在二氯甲烷和乙腈溶液中进行反应可得较高产量的1,2-二氧杂环己烷产物(分别为67%和34%),同时得到部分二苯甲酮产物(各为13%和30%)。而三个反应物(**1**a, **1**b,**1**c)在苯溶液中进行反应则都只得到二苯甲酮产物。



(6-121)

表 6.6 1,1-二芳基乙烯经激发 CTC 的光氧化反应

1	溶剂	产物和产量
1a	CH_2Cl_2	**2**a (67%), **3**a (13%)
	MeCN	**2**a (34%), **3**a (30%)
	PhH	**3**a (87%)
1b	CH_2Cl_2	**2**b (22%), **3**b (25%)
	MeCN	**3**b (40%)
	PhH	**3**b (59%)
1c	CH_2Cl_2	**3**c (55%)
	MeCN	**3**c (79%)

已知在9,10-二氰蒽(DCA)敏化的1,1-二芳基乙烯的电子转移光氧化中,**2**都是主要产物。而在AIBN引发的**1**的自动氧化反应中,主要产物为**3**,而只得到痕量的**2**。因而,可以认为**2**是**1**通过电子转移机制氧化而得的主要产物,而**3**则可能是经某些自由基中间体与基态氧经类似于自动氧化的机制生成的,可能的反应机制见图 6.54。

在苯溶液中,激发CTC时生成的三重态紧密离子自由基对在非极性溶剂中不容易进一步离解,因而主要经笼内正负离子复合而得双基中间体B。后者可经其碳中心自由基与另一分子氧反应,最终得二苯甲酮产物。在二氯甲烷和乙腈这样较为极性的溶剂中,离子自由基对A可以进一步离解。**1**的自由基正离子($1^{+\cdot}$)可与溶液中另一分子**1**加成而得正离子自由基C。C可与超氧负离子基复合而得双基中间体D或与基态氧复合得正离子基E。D可经双基复合得**2**,亦可由其碳中心自由基捕获另一分子氧,最终转化为产物**3**,而E则可在接受一个电子(如从超氧负离子基等)后经分子内双基复合而得产物**2**。

与1,1-二芳基乙烯不同,照射(4-甲氧基苯基)乙烯和(4-甲基苯基)乙烯与氧的CTC(乙腈溶液)并不导致光氧化反应,但得到烯烃的头对头的[2+2]产物,即反式的1,2-二芳基环丁烷[183]。这显然是由激发态CTC离解而得的烯烃正离子基对另一分子烯烃加成而生成的。得到的二聚正离子基中,两个苯基处于相反方向以减小空间位阻。在从超氧负离子基得到一个电子后,发生分子内双基复合而得反式环丁烷产物(图 6.55)。

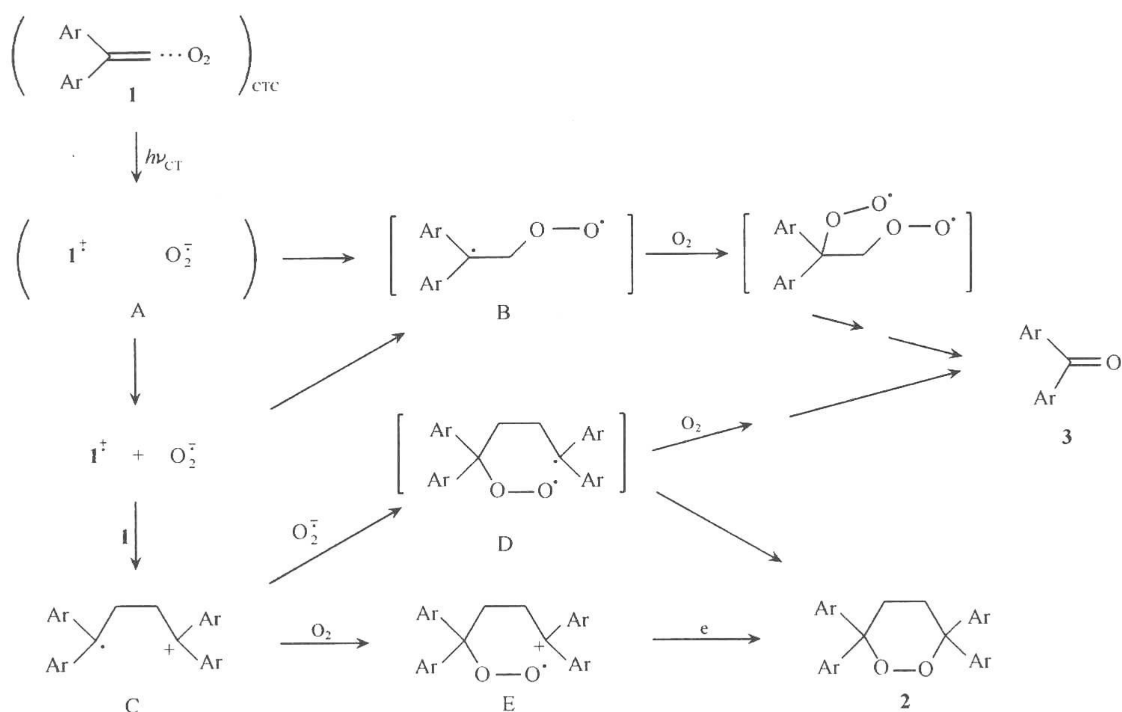


图 6.54　1,1-二芳基乙烯的电子转移光氧化

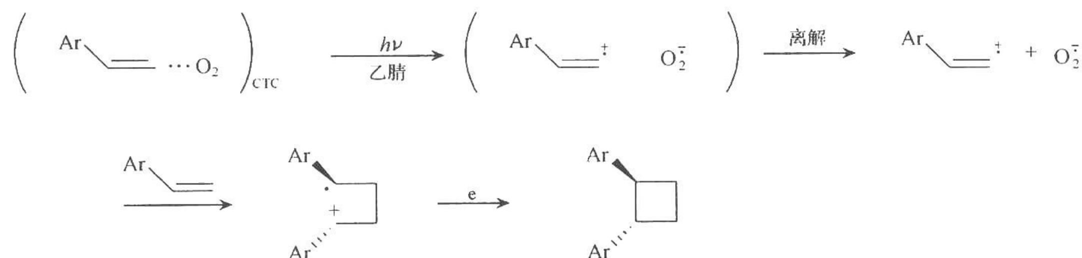


图 6.55　苯乙烯在氧存在下的光反应

与这一机制相应,在苯溶液中照射 CTC,不发生化学反应。这是由于在非极性溶剂中激发态 CTC 的极性较小,未离解为自由基对。

在这个反应中,从激发态 CTC(能量约为 3.1eV)转变为苯乙烯的激发三重态(能量为 2.7eV)是可能的,但苯乙烯三重态的主要衰变途径是双键扭转(内转换,IC)。虽然从三重态苯乙烯经能量转移仍可以产生一些单重态氧,但上述两个苯乙烯衍生物对单重态氧的反应活性很低。

3. 胺类化合物[173, 184]

胺类属于最强的有机电子给体。它们的氧化电位较低,如叔胺的氧化电位多为 0.5～0.8V(SCE)。很多胺可与基态氧生成 CTC。在照射这些 CTC 时,可以生成(胺$^{+}$···O_2^{-})离子自由基对。但因胺的氧化电位低,因此离子自由基对的能量较低。如 *N*,*N*-二甲苯胺和 DABCO 氧化电位分别为 0.71V 和 0.69V,它们与 O_2 生成的离子自由基对的能量分别为 1.58eV 和 1.56eV,因此与基态有很强的耦合(图 6.56),可快速地去活化为基态反应物。虽然从离子自由基对复合产生单重态氧(能量 0.98eV)是放热过程,但很多胺又

是单重态氧的好的猝灭剂，它们经电荷转移对$^1O_2$进行物理猝灭，而不导致化学反应。因此，在溶液中照射胺与氧的CTC，经常并不导致化学反应（如*N*,*N*-二甲苯胺、4-甲基苯胺和DABCO等）。也有些胺，在较长时间照射它们与氧的CTC时，生成较复杂的产物。如由三乙胺可得乙醛和二乙胺等[184]。

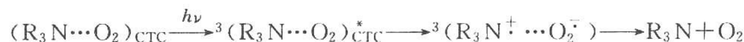


图 6.56　胺类与氧基态复合物的光反应

6.4.2　经基态反应物与单重态氧进行电子转移而进行的光氧化反应

基态氧的还原电位为−0.87V(SCE，乙腈)，转变为单重态氧后，还原电位为−0.11V(SCE，乙腈)[等于−0.87V加单重态氧的激发能0.98V(22.5kcal·mol^{-1})]。因此，氧化电位在−0.11V以下的化合物与单重态氧进行电子转移的自由能(ΔG_{ET})为负值，能以近于扩散控制的速度常数猝灭单重态氧并产生自由基离子对。很多富电子化合物[185]，如仲胺和叔胺[186~188]、肼[189]、酚类[190~192]、富电子芳烃[188]等，虽然氧化电位比−0.11V为高，但可以通过电荷转移机制猝灭单重态氧，猝灭速度常数(k_q)与这些猝灭剂的电子给体能力相关。虽然立体效应也对猝灭速度有一定影响，但已发现脂胺的$\lg k_q$可与其电离势相关[188]。在苯环上有取代基的*N*,*N*-二甲基苯胺中，$\lg k_q$则与取代基的Hummett σ常数相关[187]。一系列芳胺和富电子芳烃(如多甲基或甲氧基取代的苯)对单重态氧的猝灭研究也表明，$\lg k_q$与ΔG_{ET}有较好的相关[188]。这些猝灭过程都涉及猝灭剂与单重态氧之间的不同程度的电荷转移。在很多情况下，猝灭主要是通过单重态氧与猝灭剂的具有电荷转移性质的激基复合物进行系间穿越(ISC)至三重态激基复合物再经内转换(IC)为基态氧而导致的物理猝灭，只在较小程度上涉及或不涉及化学猝灭。但也已知在一些情况中，猝灭可导致化学反应。

对胺类向单重态氧进行电子转移而进行的猝灭过程已有一定研究[193]。伯胺的氧化电位比仲胺和叔胺为高，它们通常不是单重态氧的有效猝灭剂。但也有部分伯胺和仲胺可在对单重态氧进行猝灭的同时发生化学反应。对仲胺，电子转移中生成的具有高度极性的激基复合物或离子自由基对可经两性离子中间体得亚胺产物，亦可在α-碳上脱质子得α-氨基烷基自由基(图6.57)。对叔胺，则常在α-碳上脱去质子而得α-氨基烷基自由基。它可被基态氧捕获而得到氧化产物，也可再被单重态氧或氢过氧自由基氧化而得亚胺正离子，后者可水解而得仲胺，也可被其他亲核剂捕获而得α-碳上与亲核剂连接的叔胺(图6.58)。特别是在N上有一个烃基是甲基时，与单重态氧的反应常可经亚胺正离子的

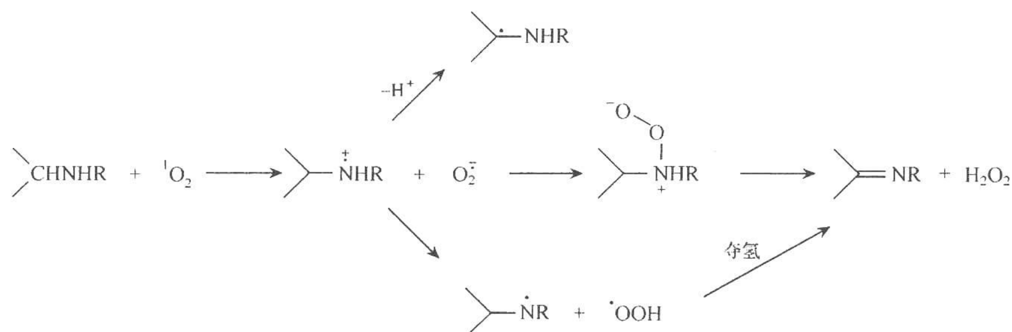


图 6.57　仲胺类与单重态氧的反应

水解导致叔胺的去甲基化。

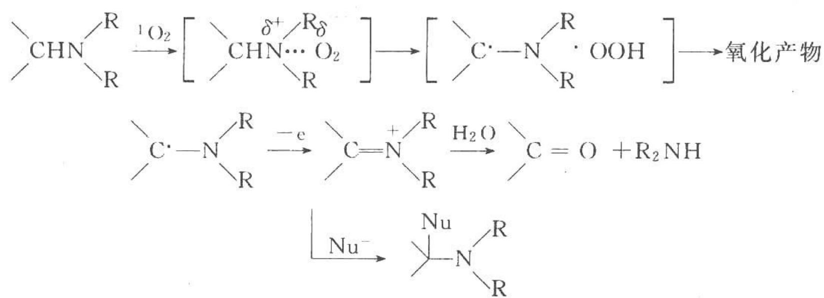


图 6.58 叔胺类与单重态氧的反应

例如，图 6.59 中的脂环胺 1-4 与从过量 1，4-二甲基萘内过氧化物热解产生的单重态氧反应，都同时得到脱甲基产物和 *N*-甲基氧化的产物酮（图 6.59）。而两个氧化产物的总产量与从二甲基萘内过氧化物热解而产生的单重态氧的总量之比（即单重态氧参与化学反应的比例，亦即化学猝灭占总猝灭途径的百分比），随胺的氧化电位的下降而升高[193]。这表明，随氧化电位（E_p）下降，胺与单重态氧生成的激基复合物中的电荷转移程度加大，因此从胺向氧进行氢原子转移（实际上接近于质子转移）的趋势也加大，这使得化学猝灭的比例升高，但从表 6.7 的数据可见，化学猝灭（Q_C）在总猝灭中的比例是较小的，大部分单重态氧经物理猝灭衰减为基态，而未参与反应。

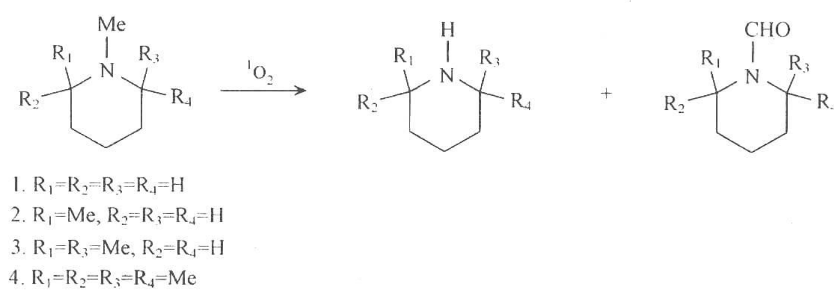


图 6.59 脂肪环胺类与单重态氧的反应

表 6.7 胺 1～4 与$^1O_2$ 的反应

胺	E_P/V	产物和产量/%		Q_C/%
		R_2NH	R_2N-CHO	
1	1.04	微量	12	2
2	0.98	15	8.0	7
3	0.94	28	2.5	9
4	0.76	23	1.2	35

已报道一些叔胺类型的生物碱可经向单重态氧的电子转移反应而在 N 原子的 α-位上导入氰基[194]。如在回流的二氯甲烷溶液中，鹰爪豆碱（spartein）、右美沙芬（右甲吗喃 dextromethorphan）、吲哚啉啶（indoloquinolizidine）、水甘草碱（tabersonine）均可在 10 倍当量的 1，4-二甲基萘内过氧化物（作为单重态氧的来源）和 2.5 倍当量的三甲基硅腈（TMSCN，作为 CN^- 来源）存在下转化为相应的氰化物（图 6.60）。

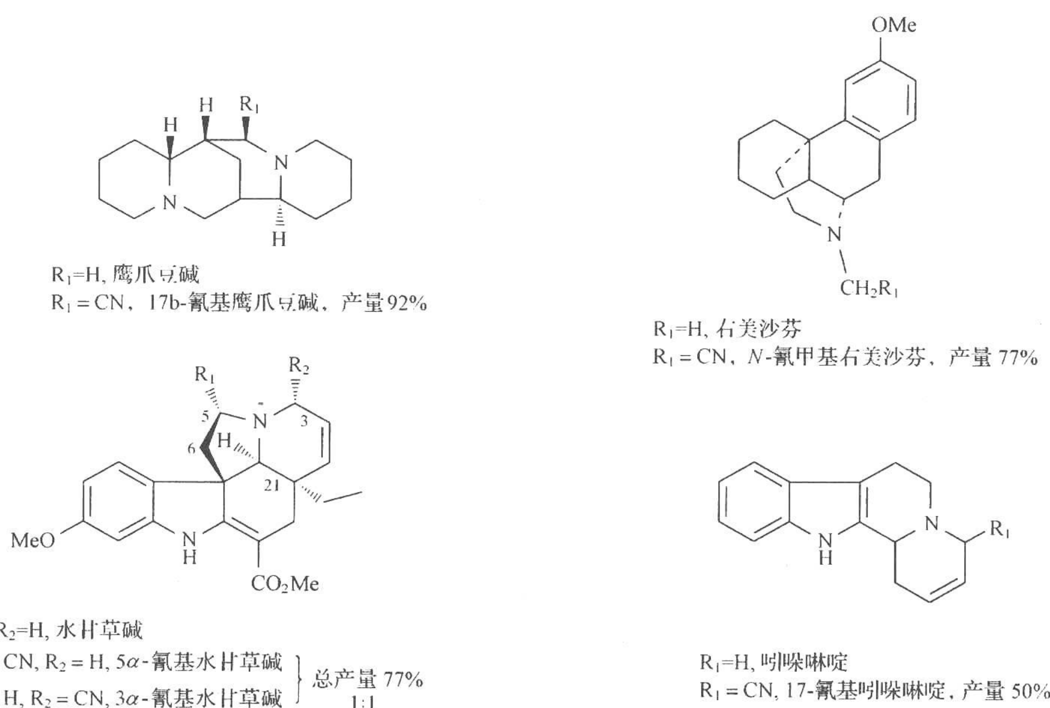


图 6.60

反应机制见图 6.61。

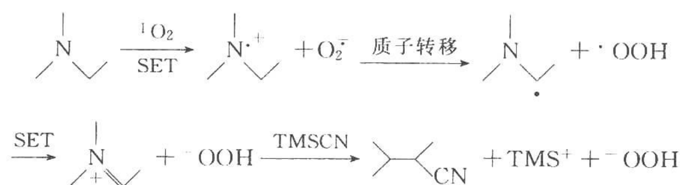
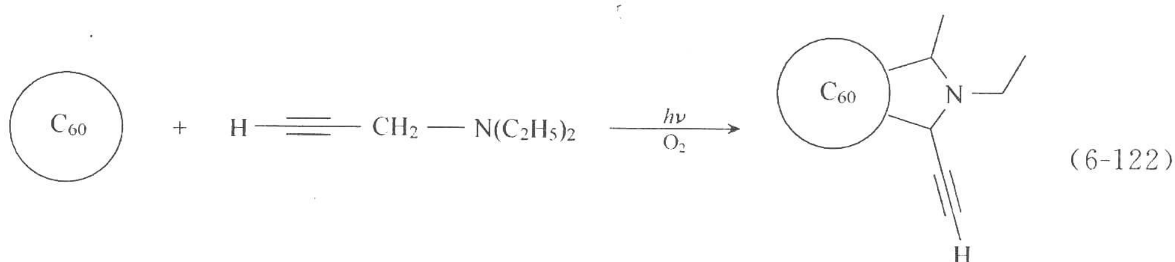


图 6.61　叔胺类 α-位导入氰基的反应

叔胺和仲胺对单重态氧进行电子转移后产生的 α-氨基烷基自由基还可对缺电子双键进行自由基加成。这一反应已被用来合成一些五节环状化合物。例如，3-(二乙氨基)-1-丙炔在单重态氧的作用下与富勒烯进行环加成，得含有炔基的富勒烯衍生物[式(6-122)][195]。建议的反应机制见图 6.62。反应中，富勒烯受光激发后，经 ISC 得到的激发三重态是很好的单重态氧敏化剂，它与基态氧进行能量转移而得单重态氧。单重态氧被 3-(二乙氨基)-1-丙炔经电子转移机制猝灭。胺的正离子基在 α-碳上脱质子后得到的 α-氨基烷基自由基对富勒烯上的一个双键进行加成。在加成自由基中，另一分子单重态氧与叔胺再进行一次电子转移，并得到一个新的 α-氨基烷基自由基，再经分子内双基复合即得环加成产物。



(6-122)

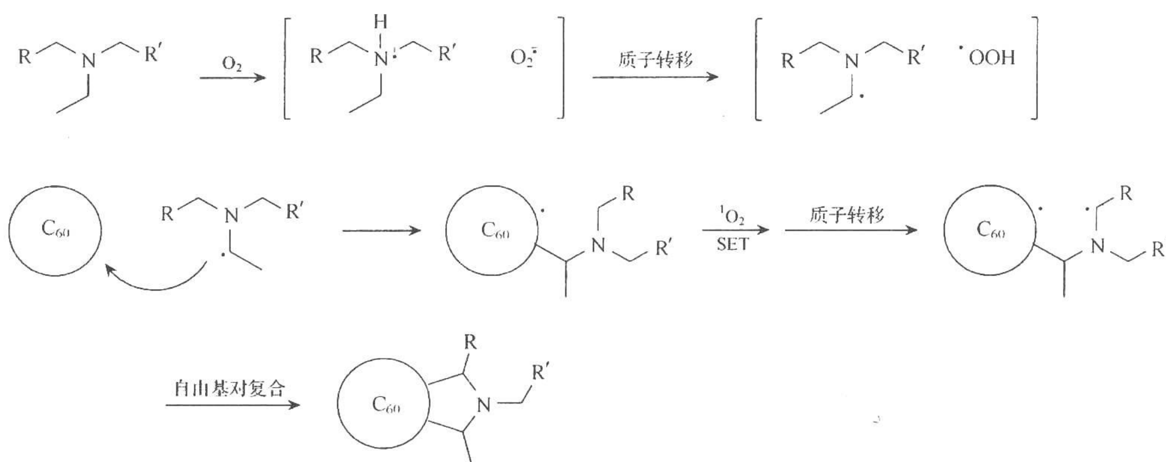
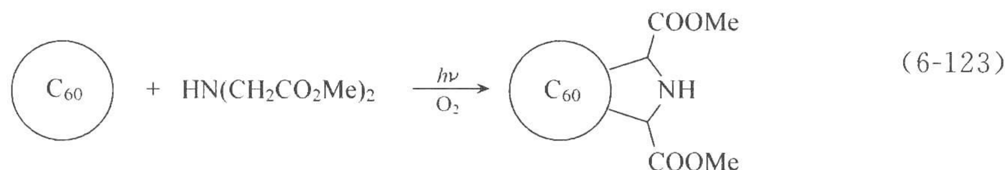


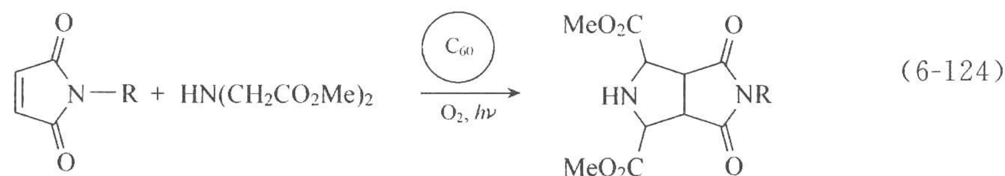
图 6.62 叔胺和仲胺类与单重态氧的电子转移反应及其应用

反应在无光照时不能进行，在溶液中通氩除氧时，环加成产物产量极低。反应在氘代苯中进行时比在苯中产量为高，加入单重态氧的猝灭剂 DABCO 时，由于 DABCO 和叔胺对单重态氧的竞争猝灭使环加成产物产量降低。用 1,4-二甲基萘的内过氧化物作为单重态氧的来源，与叔胺和富勒烯在加热时进行暗反应也导致环加成产物生成。这些事实都为上述涉及叔胺与单重态氧之间电子转移的反应机制提供了证明。

其他一些叔胺[196~199]和仲胺[200~203]也可以经与单重态氧的电子转移反应对富勒烯和其他缺电子烯烃进行环加成反应，如式(6-123)[200,201]和式(6-124)[202,203]。



(6-123)



(6-124)

为了解释式(6-124)中氨基二乙酸二甲酯对马来酰亚胺的立体选择性加成(反应中只有 1,3-顺式二酯基产物生成)，建议了与图 6.62 不同的反应机制(图 6.63)[203]。

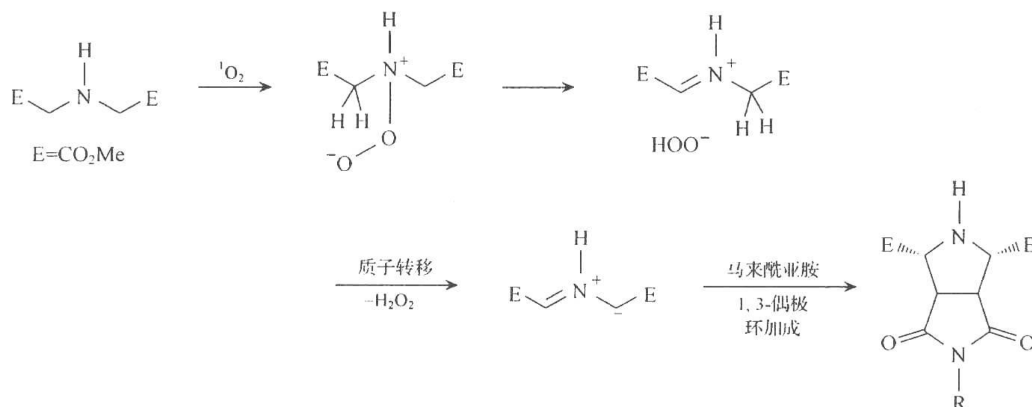


图 6.63 式(6.124)的反应机制

酚类对单重态氧的猝灭，在生物体系中酚类化合物(如维生素 E)的抗氧化作用，以及环境中酚类污染物的降解过程中起着重要作用，因此得到了广泛研究[185,204,205]。

酚类对单重态氧的猝灭由物理猝灭(k_q)和化学猝灭(k_r)两部分组成。对很多酚类化合物，已发现总的猝灭速度常数 lg k_t 与酚的氧化电位呈线性关系[206]。随氧化电位下降，k_t 加大。lg k_t 也随着溶剂极性的加大而加大(表 6.8)。这些都表明猝灭过程通过酚与单重态氧之间的电荷转移过程进行。

表 6.8 酚类对单重态氧的总猝灭速度常数 k_t 和化学猝灭速度常数 k_r

酚	溶剂	$k_t\times10^{-7}$/(L·mol^{-1}·s^{-1})	$k_r\times10^{-7}$/(L·mol^{-1}·s^{-1})
苯酚[a]	PhH-MeOH(3/2)	<10^{-3}	
	PhH-MeOH(3/2)-OH^-	7.0	
2,4-二氯苯酚[a]	PhH-MeOH(3/2)	<10^{-3}	
	PhH-MeOH(3/2)-OH^-	5.7	0.45
	H_2O-磷酸缓冲液		0.51[e]
	H_2O(pH=10)	200	1.4
2,4,6-三氯苯酚[a]	PhH-MeOH(3/2)	<10^{-3}	
	PhH-MeOH(3/2)-OH^-	2.2	0.4
	H_2O(pH=10)	60	5.9
2-硝基苯酚[b]	PhH-MeOH(3/2)-OH^-	0.3	
	H_2O-磷酸缓冲液		1.3
	H_2O(pH=10)	150	1.6
对苯二酚[c]	1,4-二氧六环	1.9	
	MeCN	2.8	
	H_2O-磷酸缓冲液		3.8[e]
	D_2O	29	
间苯二酚[c]	1,4-二氧六环	0.055	
	MeCN	0.39	0.015
	H_2O(中性)		2.0
	D_2O	2	
邻苯二酚[c]	1,4-二氧六环	0.13	
	MeCN	0.29	
	D_2O	5.4	
对甲氧基苯酚	H_2O-磷酸缓冲液		2.2[e]
酪氨酸[d]	乙醇-乙腈(4/1)-H^+	0.55	<0.0055
	乙醇-乙腈(4/1)	0.62	0.31
	乙醇-乙腈(4/1)-OH^-	18	3.0
	H_2O(pH=7)	2.7	
	H_2O(pH=10)		3.8

a. 文献[206]；b. 文献[207]；c. 文献[208]；d. 文献[209]；e. 文献[210]。

酚类对单重态氧的化学猝灭最初导致氢过氧化物的生成，它分解而得醌和其他产物(图 6.64)。

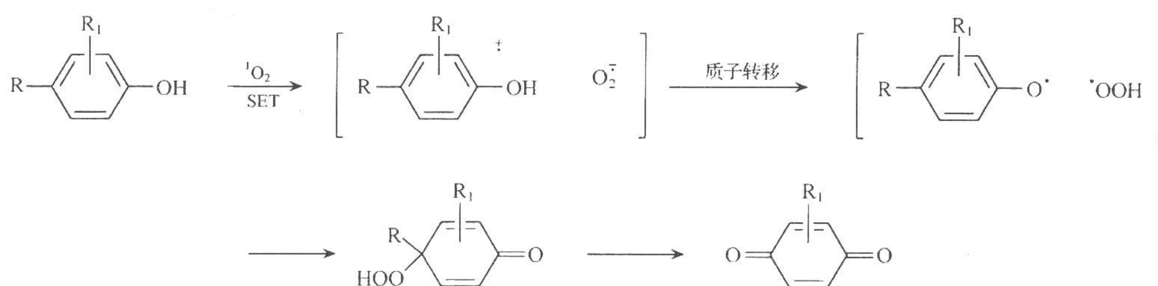


图 6.64　酚类与单重态氧的反应机制

化学反应(k_r)在总猝灭过程(k_t)中的重要性(k_r/k_t)在水中远比在乙腈中大。这表明,酚正离子基-超氧负离子基自由基对在水中离解程度比在乙腈中高。

总猝灭速度常数 k_t 和化学反应速度 k_r 也与酚类在介质中的离解状态有关。酚氧负离子的 k_t 和 k_r 都比未离解的酚大得多。

6.4.3　光诱导电子转移(photoinduced electron transfer,PET)反应

两个化合物之间发生单电子转移(single electron transfer,SET)反应的能量要求是电子转移自由能(ΔG_{ET})为负值,即作为电子给体(electron donor,D)的化合物的电离势(IP_D)与作为电子受体(electron acceptor,A)的化合物的电子亲和势(EA_A)之差≤0[式(6-125)]。

$$\Delta G_{ET} = IP_D - EA_A \leqslant 0 \tag{6-125}$$

当两个反应物都处于基态时,很难满足这个条件。因此,基态化合物之间的单电子转移(SET)反应并不多见。但当其中一个化合物(D 或 A)激发为激发态时,它的激发态的 IP(IP^*)和 EA(EA^*)要分别减少和增加一个与激发能(E^*)相应的数量[图 6.65 和式(6-126)、式(6-127)]。

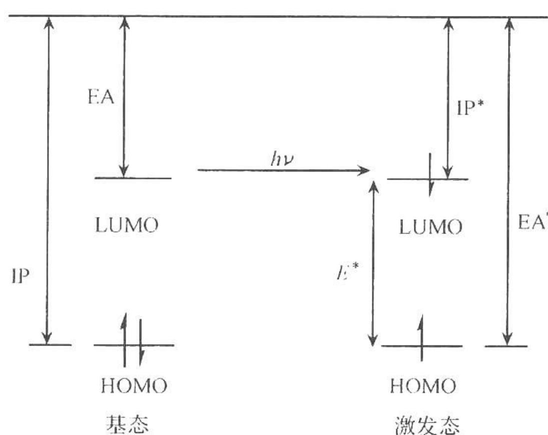


图 6.65　激发态单电子转移的前线轨道描述

$$IP^* = IP - E^* \tag{6-126}$$

$$EA^* = EA + E^* \tag{6-127}$$

可以看到,化合物的激发态既是比其基态更强的电子受体,又是比基态更强的电子给体。而一个激发态化合物与一个基态化合物之间发生 SET 反应的能量要求,取决于被激发的

是电子受体或电子给体，分别为式(6-128)和式(6-129)。

激发 A： $$\Delta G_{ET} = IP_D - EA_A^* = IP_D - EA_A - E^* \leqslant 0 \quad (6\text{-}128)$$

激发 D： $$\Delta G_{ET} = IP_D^* - EA = IP_D - E^* - EA \leqslant 0 \quad (6\text{-}129)$$

因此，基态时不能发生电子转移的两个化合物，当其中之一被激发到激发态时，发生 SET 反应的可能性大为增加。这使在光化学反应中的 SET 反应，即光诱导电子转移(photoinduced electron transfer, PET)反应，远比基态的 SET 普遍[211~215]。

电子给体与受体间相互作用产生的中间体与溶剂的极性有关。在 PET 反应中常用的极性溶剂乙腈(介电常数 ε 为 35.94)中，中性化合物之间的 PET 导致溶剂分离离子自由基对(solvent separated ion radical pair, SSIRP)生成。而在 PET 反应中常用的非极性溶剂苯(ε 为 2.27)中，则 D 与 A 之间生成极性的激基复合物，它在结构上接近于紧密离子自由基对(contact ion radical pair, CIPR)。

由于化合物的 IP 和 EA 分别与它们的氧化半波电位($E_{1/2}^{ox}$)和还原半波电位($E_{1/2}^{red}$)相关联，并考虑到在溶液中 PET 过程产生的中间体的相互作用能，电子给体(D)与电子受体(A)之间在溶液中进行 PET 反应的自由能变化 ΔG_{ET} 可用 Weller 公式[216~218]进行估计[式(6-130)和式(6-131)]。

激发 A： $$\Delta G_{ET} = 23.06[E_{1/2}(D/D^{\dot{+}}) - E_{1/2}(A/A^{\dot{-}}) - E_A^*] + E_{(coul)} \quad (6\text{-}130)$$

激发 D： $$\Delta G_{ET} = 23.06[E_{1/2}(D/D^{\dot{+}}) - E_{1/2}(A/A^{\dot{-}}) - E_D^*] + E_{(coul)} \quad (6\text{-}131)$$

式中最后一项与溶剂极性有关，表示电子转移中产生的电荷分离中间体(正负离子自由基)之间的静电互相作用能。

因此，对溶剂分离离子对(SSIRP，在极性溶剂中)和激基复合物(紧密离子对，非极性溶剂中)两种不同的中间体，式(6-130)和式(6-131)可分别改写为式(6-132)和式(6-133)。

$$\Delta G_{ET(SSIP)}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = 23.06\left[E_{1/2}(D^{\dot{+}}/D) - E_{1/2}(A/A^{\dot{-}}) - \frac{e^2}{\varepsilon r_{SSIP}}\right] \quad (6\text{-}132)$$

$$\Delta G_{ET(exciplex)}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = 23.06\left[E_{1/2}^{ox}(D^{\dot{+}}/D) - E_{1/2}^{red}(A/A^{\dot{-}}) - \frac{\mu^2(\varepsilon-1)}{\rho^3(2\varepsilon+1)} - \frac{e^2}{r_{CIRP}}\right] \quad (6\text{-}133)$$

式(6-132)中，等式右方第三项为中性化合物之间发生 PET 反应后生成的正、负离子自由基之间的静电相互作用能，其中 r_{SSIP} 为离子对中正、负离子自由基的中心-中心距离。如对乙腈(ε=35.94)，此项很小，约为 −0.06eV(约 −1.4kcal·mol^{-1})。式(6-133)中，μ 为 CIRP 的偶极矩，ρ 为其半径，而 r_{CIRP} 为正负离子自由基在 CIRP 中的中心距离。对苯，CIRP 中的静电相互作用能则约为 0.38eV(约 9kcal·mol^{-1})。可见，同一组 D 与 A，在乙腈中进行 PET 要比在苯中容易得多。

电子转移反应的速度，可由 Marus 理论得出的式(6-134)和式(6-135)计算[215,219,220]。

$$\Delta G^{\neq} = \frac{\lambda}{4}\left(1 + \frac{\Delta G_{et}^{\ominus}}{\lambda}\right)^2 \quad (6\text{-}134)$$

$$\frac{1}{k_{et}} = \frac{1}{k_{diff}} + \frac{1}{A\exp\left[-\frac{\lambda}{4}\left(1 + \frac{\Delta G_{et}^{\ominus}}{\lambda}\right)^2 \Big/ k_B T\right]} \quad (6\text{-}135)$$

式(6-134)和式(6-135)中，λ 为电子转移反应中的重组能；$\Delta G_{et}^{\ominus}$ 为 SET 反应的标准自由

能变化；A 为碰撞频率；k_{diff} 为溶液中扩散控制的速度常数；T 为热力学温度；k_B 为玻尔兹曼常量。

6.4.4 激发态电子受体敏化剂引发的光氧化反应

1. 激发态电子受体引发的光氧化反应的机制

1977 年以后，发现了一类经激发态电子受体敏化剂与一系列富电子反应物之间的电子转移而进行的新型光氧化反应[221~222]。这类反应通过作为电子给体的有机化合物的正离子自由基中间体进行（有些电子受体敏化剂亦可有效地敏化单重态氧的产生，并使中性反应物发生单重态氧反应，则不属电子转移光氧化反应，见后）。最常见的反应机制有三种。

（1）激发态敏化剂与反应物经电子转移产生的自由基离子对离解后，如果敏化剂负离子基（$Sens^{\overline{\cdot}}$）的氧化电位较低，可满足与基态氧进行电子转移的热力学要求[$\Delta G_{ET}=E^{ox}_{1/2(Sens^{\overline{\cdot}})}-E^{red}_{1/2(O_2)}\leqslant 0$]，则两者间可发生次级电子转移，产生 $O_2^{\overline{\cdot}}$ [式(6-138)]，它与反应物(D)的正离子基($D^{\dot{+}}$)复合而得氧化产物[式(6-139)]。



$$Sens \xrightarrow{h\nu} Sens^* \tag{6-136}$$



$$Sens^* + D \longrightarrow Sens^{\overline{\cdot}} + D^{\dot{+}} \tag{6-137}$$



$$Sens^{\overline{\cdot}} + O_2 \longrightarrow Sens + O_2^{\overline{\cdot}} \tag{6-138}$$

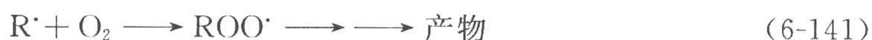


$$D^{\dot{+}} + O_2^{\overline{\cdot}} \longrightarrow 产物 \tag{6-139}$$

（2）反应物(RH)的正离子基($RH^{\dot{+}}$)脱质子而得自由基 R·[式(6-140)]，后者与基态氧反应[式(6-141)]。



$$RH^{\dot{+}} \xrightarrow{-H^+} R^{\cdot} \tag{6-140}$$



$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow ROO^{\cdot} \longrightarrow \longrightarrow 产物 \tag{6-141}$$

（3）反应物的正离子基被一分子中性反应物捕获，生成反应物的二聚正离子自由基[式(6-142)]，后者与基态氧反应，得过氧正离子自由基，再转化为产物[式(6-143)]。



$$D^{\dot{+}} \xrightarrow{D} D^{+}-D^{\cdot} \tag{6-142}$$



$$D^{+}-D^{\cdot} \xrightarrow{O_2} D^{+}-D-OO^{\cdot} \longrightarrow \longrightarrow 产物 \tag{6-143}$$

2. 光诱导电子转移反应中常用的敏化剂

光诱导电子转移(PET)反应中的敏化剂，可以是电子给体化合物，也可以是电子受体化合物。有些 PET 反应也可以不用敏化剂，而通过直接激发反应物，使它与另一个作为电子给体或受体的化合物发生电子转移而产生离子自由基中间体，进行反应（如芳烃等在胺存在时的光还原反应等）。而在电子转移光氧化反应中，常使用电子受体敏化剂。

表 6.9 为一些常用的电子受体敏化剂的基态和激发态性质。

氰基芳烃如 1,4-二氰基苯(DCNB)、1,2,4,5-四氰基苯(TCNB)、α-萘甲腈、1,4-二氰基萘(DCNN)、9,10-二氰基蒽(DCA)、2,6,9,10-四氰基蒽(TCA)等是 PET 反应中常用的敏化剂，其中 DCA 是目前电子转移光氧化反应中最常用的敏化剂。它们的优点是，通

表 6.9　PET 反应中常用的电子受体敏化剂[a]

敏化剂	$E_{1/2}^{Red}$[b]	E_s[c]	$E^*_{1/2}$[d]	Φ_F[e]	τ_s[f]	Φ_{ISC}[g]	E_T[h]	τ_T[i]
1,4-二氰基苯	−1.46	4.21	2.67		9.7	0.19	2.41	40
1,2,4,5-四氰基苯	−0.74	3.83	3.17		4.3			
α-萘甲腈	−1.98		1.90		6.8			
1,4-二氰基萘	−1.27	3.57	2.17		10.3		2.43	
9,10-二氰基蒽[173]	−0.91	2.90	1.99	0.88	14.9	0.0085	1.82	
2,6,9,10-四氰基蒽	−0.44	2.87	2.43	0.92	16.6			
苯醌	−0.50						2.17	
四氯苯醌[174]	0.02					1	2.17	
10-甲基吖啶盐[225,226]	−0.43	2.75	2.32		37			
2,4,6-三苯基吡喃盐[227]	−0.29	2.82		0.52	2.9	0.48	2.30	10

a. 此表数据从文献[211, 212, 223, 224]等综合而来；b. MeCN 溶液中以 SCE 为参比电极时的半波还原电位(V)；c. 激发单重态(S_1 态)的能量(eV)；d. 激发态的还原电位(V)；e. 荧光量子产率；f. 激发单重态寿命(ns)；g. S_1 态的 ISC 量子产率；h. 激发三重态(T_1 态)能量(eV)；i. T_1 态寿命(μs)。

过芳环结构和氰基数量与部位的改变，可以在较大的范围内调节敏化剂的吸收波长、还原电位、激发态能量等性质，以适应不同的 PET 反应的需要。其中 DCA 和 TCA 都在 400nm 以上的可见光区有较强的吸收，容易对敏化剂进行选择性激发。氰基芳烃的系间穿越量子产率很低，都是激发单重态的电子受体。由于单重态激发能较高，因此电子受体能力较强。如四氰基苯(TCNB)的激发态还原电位在 3V(SCE、MeCN)以上，是目前已知的最强的激发态电子受体之一。这类光敏剂的缺点也与它们的激发态的单重态特性有关：由于 PET 后生成的是单重态离子自由基对，反向电子转移(back electron transfer, BET)导致的回到基态反应物的衰减过程可较为严重，使离子自由基对离解为自由的离子自由基的过程效率有时不高。这使 PET 反应的量子产率受到影响。这个缺点可通过选用适当的敏化剂以控制 BET 过程的自由能改变(ΔG_{ET})，以及应用共敏化剂和外加具有低亲核性负离子的盐[如 $LiClO_4$、$Mg(ClO_4)_2$]等方法来克服(见后)。

醌类也是 PET 反应中常用的受体敏化剂。它们一般都在可见光区有强吸收。由于醌类的系间穿越过程效率很高，它们都是三重态敏化剂。因此，PET 后生成三重态的离子自由基对，离解的效率较高，不需加共敏化剂和盐，反应即常可有较高的量子产率。醌类敏化剂的缺点是，可通过(n-π*)三重态从反应物或溶剂夺氢，使敏化剂转变为半醌自由基而漂白(褪色)。即使当醌为(π-π*)三重态时，亦可通过电子转移和后续的质子转移反应而发生表观的夺氢反应而漂白。

2,4,6-三苯基吡喃盐(2,4,6-triphenylpyrilium salt, TPP^+，如氟硼酸盐 $TPPBF_4$ 或高氯酸盐 $TPPClO_4$)[225]、10-甲基吖啶盐(10-methylacridinium salt, Acr^+，如氟硼酸盐 $AcrBF_4$，高氯酸盐 $AcrClO_4$ 等)[226~227]以及 9-芳基-10-甲基吖啶盐[228~229]是阳离子型光敏剂。它们的一个优点是，与中性反应物发生 PET 后，得到敏化剂的自由基(TPP·)和反应物的正离子基。PET 过程相当于两者间的电子交换，因此无反向电子转移，PET 后

反应物正离子基离开的效率可较高。但 TPP^+ 的系间穿越量子效率为 0.48，当反应物浓度很高时(如 0.1mol·L^{-1}以上)，则 PET 主要导致 TPP^+ 的单重态猝灭。此时生成的 TPP^+ 与反应物的正离子基的单重态自由基对仍可高效地发生笼内自由基对复合而得到基态反应物和敏化剂。因此，在只经 TPP^+ 的单重态进行反应时，离解产生反应物正离子基的效率并不比使用 DCA 等中性敏化剂时高。但当反应物浓度较低(10^{-2}～10^{-3} mol·L^{-1})时，PET 可大部分经 TPP^+ 激发三重态进行。此时，得到的三重态自由基对有较高的离解效率。此外，已知基态氧猝灭 TPP^+ 激发三重态的速度常数为 1.3×10^6 L·mol^{-1}·s^{-1}，远比 PET 反应的猝灭速度常数(常接近扩散控制速度常数，约 10^{10} L·mol^{-1}·s^{-1})小，而在 PET 反应中常用的反应物浓度(约 10^{-2} mol·L^{-1})与氧在有机溶剂中的溶解度(约 10^{-2} mol·L^{-1})相近。此时，O_2 对 TPP^+ 的猝灭比 PET 反应慢 10^3 倍以上，因此，TPP^+ 敏化的光氧化反应中，不会产生显著数量的单重态氧。同时，TPP·与基态氧进行次级 SET 的 ΔG_{ET} 为 11.8kcal·mol^{-1}。因此，TPP^+ 敏化的光氧化中，也不产生超氧负离子基($O_2^{\cdot-}$)。

总之，在 TPP^+ 引发的光氧化反应中，不涉及单重态氧和超氧负离子自由基，反应是经正离子基与基态氧的反应进行的。

3. 敏化电子转移光氧化反应中氧的活性形式

在由激发态电子受体敏化剂引发的电子转移光氧化反应中，初级过程是敏化剂的激发态与作为电子给体的反应物之间的电子转移相互作用。在非极性溶剂如苯中，这导致激基复合物的生成。这些激基复合物虽然极性很大，可视为紧密离子自由基对(CIRP)[229～231]，但它们在非极性溶剂中不易继续离解，而易通过反向电子转移(BET)回到基态反应物，或通过系间穿越，产生三重态敏化剂(受体引发的系间穿越)。后者与氧进行能量转移，引起单重态氧的高效产生[232]。因此，电子转移光氧化一般应在极性溶剂中进行，最常用的是乙腈。在乙腈等极性溶剂中，电子转移导致敏化剂负离子基和反应物正离子基的溶剂分离离子对(SSIRP)的生成。反应物的正离子基可从 SSIRP 中离解出来而与溶液中的活性氧进行反应，得到氧化产物。在电子转移光氧化反应的机制研究中，重要而又比较复杂的问题是要确定参与反应的氧的活性形式。

1）超氧负离子基在电子转移光氧化反应中的作用

如果敏化剂的负离子基的氧化电位低于基态氧的还原电位(－0.87V，SCE)，则两者可以发生次级电子转移过程，产生超氧负离子基[$O_2^{\cdot-}$，式(6-144)～式(6-146)]。在以 9-氰基蒽(CA)、9，10-二氰基蒽(DCA)等作为敏化剂时，都发生这种情况。



$$\text{Sens} \xrightarrow{h\nu} \text{Sens}^* \qquad (6\text{-}144)$$



$$\text{Sens}^* + \text{D} \longrightarrow \text{Sens}^{\cdot-} + \text{D}^{\cdot+} \qquad (6\text{-}145)$$



$$\text{Sens}^{\cdot-} + O_2 \longrightarrow \text{Sens} + O_2^{\cdot-} \qquad (6\text{-}146)$$

在电子转移光氧化反应的一些奠基性工作中，建议氧化产物是由反应物(D)的正离子基($D^{\cdot+}$)与 $O_2^{\cdot-}$ 复合而生成的[式(6-147)][233～237]。



$$\text{D}^{\cdot+} + O_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{DO}_2 \qquad (6\text{-}147)$$

虽然烯烃正离子基与 $O_2^{\cdot-}$ 的复合可以近于扩散控制的速度进行，但这一反应[式

(6-147)]涉及两个稳态浓度都很低的活性中间体之间的双分子反应，发生概率不会很高。同时，对 $D^{\dot{+}}$ 与 $O_2^{\dot{-}}$ 之间的反向电子转移(BET)也应可与之有效竞争[式(6-148)]。因此后来对以式(6-147)作为氧化产物的生成途径提出了一些补充[238]。



$$D^{\dot{+}} + O_2^{\dot{-}} \longrightarrow D + O_2 \qquad (6\text{-}148)$$

实际上溶液中基态氧的浓度(约 10^{-2} mol·L^{-1})至少比 $O_2^{\dot{-}}$ 的浓度高几个数量级，虽然基态氧是亲电物种，它与反应物正离子基复合的速度要比后者与 $O_2^{\dot{-}}$ 反应的速度慢得多(1,1-二苯乙烯正离子与 O_2 的复合速度常数在 10^6 L·mol^{-1}·s^{-1}左右)[239]，但显然应可与式(6-147)的反应竞争。因此，很多电子转移光氧化反应中，可能主要是基态氧作为氧的活性形式参与反应[式(6-149)]。在式(6-149)中生成的过氧正离子基($DO_2^{\dot{+}}$)，则可经与 $O_2^{\dot{-}}$ 和敏化剂负离子基(如 $DCA^{\dot{-}}$)的电子转移转变为自由基并进而得到反应产物。



$$D^{\dot{+}} + O_2 \longrightarrow DO_2^{\dot{+}} \qquad (6\text{-}149)$$



$$DO_2^{\dot{+}} + O_2^{\dot{-}} \longrightarrow DO_2^{\cdot} + O_2 \qquad (6\text{-}150)$$



$$DO_2^{\cdot} \longrightarrow \longrightarrow \text{产物} \qquad (6\text{-}151)$$

可见，在电子转移光氧化反应中，除溶液中原有的基态氧以外，还可以产生 $O_2^{\dot{-}}$、$^1O_2$ 等活性氧物种。因此，对每个不同的电子转移光氧化反应，应根据敏化剂、反应物性质和反应条件等，作具体分析和实验研究，以搞清实际参与的反应活性氧的形式。

2）基态氧参与的反应

很多敏化剂(如四氰基苯 TCNB,四氰基蒽 TCA 等)负离子基的氧化电位高于基态氧的还原电位(−0.87V)，两者不能发生次级电子转移而产生 $O_2^{\dot{-}}$。此时只有基态氧可以参与反应。基态氧是亲电物种，它与烯烃、芳烃、小环化合物等的正离子基复合而得反应物的过氧正离子基的速度较慢。例如，估计联苯的正离子基与 O_2 反应的速度常数小于10^8 L·mol^{-1}·s^{-1}[240]，但反应物的正离子基可在发生一定的结构转化后使其正电荷中心与自由基中心分离，然后以自由基中心与氧复合。这可有几种情况：

(1) 烯烃的1,2-正离子自由基与氧直接反应较慢，但它能以扩散控制的速度(约 10^{10} L·mol^{-1}·s^{-1})被中性烯烃捕获而生成二聚的正离子自由基。例如，1,1-二苯乙烯(DPE)的正离子基可被中性 DPE 捕获得1,4-正离子基，其中正离子与自由基中心已为两个亚甲基隔开。因此，它可以与一般自由基一样与基态氧以扩散控制速度(约 10^{10} L·mol^{-1}·s^{-1})复合，再经与反应中产生的 $O_2^{\dot{-}}$ 的反向电子转移(BET)而得氧化产物(图6.66)[241~243]。

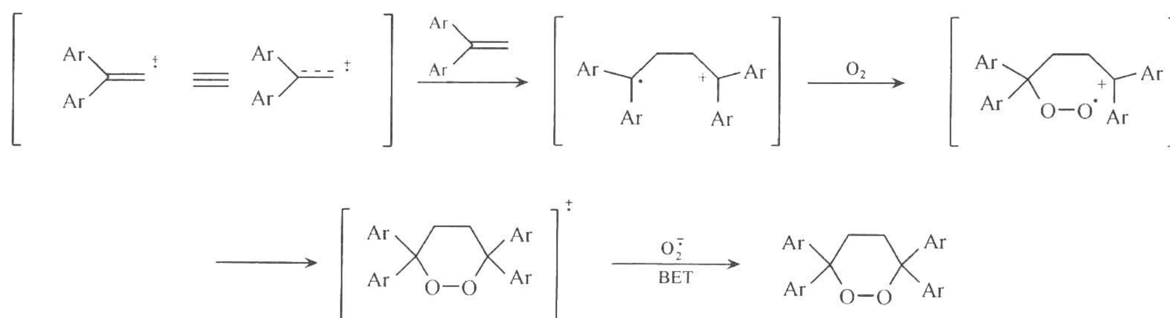
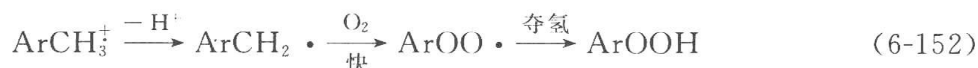


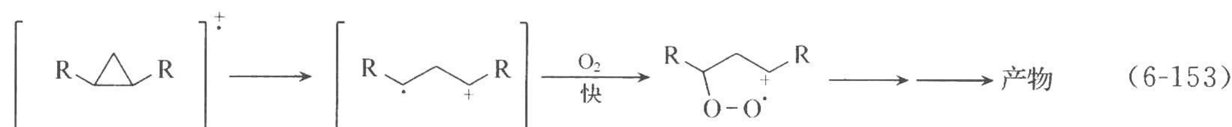
图 6.66　烯烃正离子自由基与氧的反应

(2) 烷基芳烃的正离子基(如 $ArCH_3^{\dot{+}}$)具有很高的酸性，如甲苯的正离子基的 pK_a 约为−20[174, 244]，它们在溶液中经快速的脱质子过程转变为苄基自由基，后者可与 O_2 发生自由基复合，并夺氢而得氢过氧化物[式(6-152)]。



$$ArCH_3^{\dot{+}} \xrightarrow{-H^+} ArCH_2\cdot \xrightarrow[快]{O_2} ArOO\cdot \xrightarrow{夺氢} ArOOH \qquad (6\text{-}152)$$

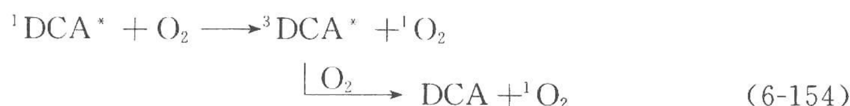
(3) 小环化合物(如环丙烷和环丁烷)的正离子基可以开环为1,3-或1,4-正离子自由基，后者亦可与氧复合而得过氧自由基。如环丙烷衍生物可开环为1,3-正离子基[式(6-153)][245]。



上述(1)～(3)中所述1,1-二芳基乙烯，烷基芳烃和小环化合物的SET光氧化，在本节以后部分将有较详细的讨论。

3) 单重态氧参与的反应

由于单重态氧($^1O_2$)的能量很低(22.5kcal·mol^{-1})，很多电子受体敏化剂都能通过它们的激发单重态(S_1)或激发三重态敏化单重态氧的产生。对于目前最常用的电子受体敏化剂9,10-二氰基蒽(DCA)敏化$^1O_2$产生的途径，已进行了详细研究[式(6-154)][246]。实验表明，在氧饱和的乙腈溶液和苯溶液中，氧可经能量转移以接近于扩散控制的速度猝灭DCA激发单重态($^1DCA^*$)的荧光。在乙腈中，猝灭速度常数为6.9×10^9 L·mol^{-1}·s^{-1}，而在苯溶液中，为5.0×10^9 L·mol^{-1}·s^{-1}。$^1DCA^*$的能量为67kcal·mol^{-1}，而激发三重态(T_1态，$^3DCA^*$)的能量为41.8kcal·mol^{-1}。激发单重态和三重态的能量差(ΔE_{ST})为24kcal·mol^{-1}，大于$^1O_2$的能量(22.5kcal·mol^{-1})，因此，猝灭过程可导致$^1O_2$和$^3DCA^*$的生成[而$^3DCA^*$不能有效地经$^1DCA^*$的自然的系间穿越(ISC)过程生成，因其量子产率Φ_{ISC}仅为0.0085]。$^3DCA^*$可再与基态氧进行能量转移而产生另一分子的$^1O_2$[式(6-154)]。

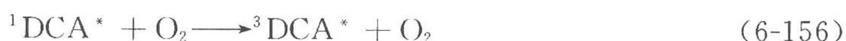


$$^1DCA^* + O_2 \longrightarrow {}^3DCA^* + {}^1O_2$$
$$\quad\quad \lfloor \xrightarrow{O_2} DCA + {}^1O_2 \qquad (6\text{-}154)$$

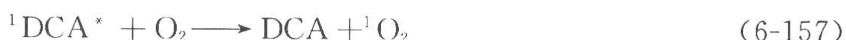
式(6-154)中，理论上从$^1DCA^*$产生$^1O_2$的极限量子产率，在外推到氧的浓度为无穷大时可为2。实际上，在苯溶液中测得的$\Phi(^1O_2)$为1.56±0.10，在乙腈中测得的$\Phi(^1O_2)$为1.46±0.10[232, 246]。这证明式(6-154)中表示的双重能量转移过程确实存在，而且一些其他的可导致$^1DCA^*$和$^3DCA^*$猝灭的过程，如O_2对$^1DCA^*$的简单猝灭[式(6-155)]，O_2引起的$^1DCA^*$的ISC增强[式(6-156)]，不产生$^3DCA^*$而只产生$^1O_2$的猝灭过程[式(6-157)]，以及氧对$^3DCA^*$的简单猝灭[式(6-158)]等过程都不重要。



$$^1DCA^* + O_2 \longrightarrow DCA + O_2 \qquad (6\text{-}155)$$



$$^1DCA^* + O_2 \longrightarrow {}^3DCA^* + O_2 \qquad (6\text{-}156)$$



$$^1DCA^* + O_2 \longrightarrow DCA + {}^1O_2 \qquad (6\text{-}157)$$



$$^3DCA^* + O_2 \longrightarrow DCA + O_2 \qquad (6\text{-}158)$$

以上是DCA在无其他反应物的溶液中敏化$^1O_2$产生的机制。对DCA在有反式二苯

乙烯(trans-stilbene,TS)存在的氧饱和的乙腈和苯溶液中敏化产生$^1O_2$ 的机制也已进行了研究[232]。结果表明,在有反应物存在时,还需考虑另一条产生单重态氧的途径,即受体经与$^1DCA^*$生成激基复合物而引发的系间穿越。它导致$^3DCA^*$的产生。反应物与 O_2 竞争猝灭$^1DCA^*$。因此一部分$^1DCA^*$可经上述[式(6-154)]经双重能量转移被 O_2 猝灭而产生$^1O_2$。同时,反应物与$^1DCA^*$的 $\Delta G_{ET} \leqslant 0$ 时,也可以以接近扩散控制的速度(约 $10^{10} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)参与对$^1DCA^*$($E_s = 67kcal \cdot mol^{-1}$)的猝灭。在苯中,这导致单重态激基复合物(exciplex)的生成。对反式二苯乙烯(TS)与$^1DCA^*$生成的激基复合物,从其发射光谱测得的能量为 $60kcal \cdot mol^{-1}$。激基复合物可发出荧光,也可经系间穿越而转变为三重态并离解为$^3DCA^*$(能量为 $41.8kcal \cdot mol^{-1}$)(受体引发的系间穿越)。从$^3DCA^*$和三重态激基复合物都可对 O_2 进行能量转移而得$^1O_2$。实验上,从测量$^1O_2$ 在 $1270cm^{-1}$的磷光发射测得的 DCA($1 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$)在氧饱和(约 $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$)的苯溶液中敏化$^1O_2$ 产生的量子产率 $\Phi(^1O_2)$随 TS 的浓度的加大而升高。这也为受体引发的系间穿越机制提供了证明。与此相反,在乙腈溶液中,TS 与$^1DCA^*$的相互作用生成的激基复合物(从其发射光谱测得的能量为 $62kcal \cdot mol^{-1}$)则迅速离解为能量较低的离子自由基对[能量$= IP(TS) - EA(O_2) = 56.4kcal \cdot mol^{-1}$],从而抑制了受体引发的系间穿越和$^3DCA^*$的生成。因此在乙腈中,TS 只对$^1DCA^*$起电子转移猝灭作用,从而导致$^1O_2$ 产率的下降。实验发现,在不加 TS 的氧饱和的乙腈溶液中,DCA($1 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$)敏化产生$^1O_2$ 的量子产率 $\Phi(^1O_2)$为 0.17,但 $\Phi(^1O_2)$随 TS 浓度的升高而下降,在 TS 浓度为 $0.05mol \cdot L^{-1}$时,$\Phi(^1O_2)$已下降为约 0.1。因此$^1O_2$ 只在 TS 浓度较低时,才能以较高浓度生成。

受体在苯和乙腈中对$^1O_2$ 产生的不同影响,以及在苯中激基复合物不能离解为自由的离子自由基的事实,导致在苯溶液中用 DCA 为敏化剂时,对$^1O_2$ 有反应活性的反应物的光氧化反应常经$^1O_2$ 反应途径进行[247,248]。这些反应从参与反应的活性氧的形式和生成的产物来看,实际上是单重态氧反应。在乙腈中,则单重态氧反应和经反应物正离子基进行的氧化都可发生。在反应物浓度较低时,$^1O_2$ 反应亦可成为主要反应[249]。反应物浓度较高时,$^1O_2$ 产生受到抑制,经离子自由基机制进行的光氧化反应增加。同时,在乙腈中进行反应时,如果反应物是对$^1O_2$ 惰性的,则反应完全经离子自由基机制进行,成为纯粹的电子转移光氧化反应。

除了苯以外,在四氯化碳这样的非极性同时又含较多重原子的溶剂中,由于外部重原子效应引发的$^1DCA^*$的快速系间穿越减少了发生电子转移的概率($^3DCA^*$氧化能力弱,还原电位仅为 0.91V,SCE),促进了$^1O_2$ 的产生。因此,在这些溶剂中,DCA 敏化的反应也是经$^1O_2$ 机制进行的[248]。

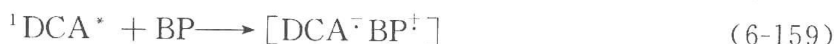
4. 共敏化剂和特殊盐效应在电子转移光氧化反应中的应用

在用氰基芳烃(如 DCA、TCA)等激发单重态敏化剂引发电子转移光氧化反应时,与反应物电子转移后生成的是单重态的紧密离子自由基对(CIRP)或溶剂分离离子自由基对(SSIRP)。它们可以继续离解为自由的离子自由基,并与氧反应而得到产物,也可以经反向电子转移(BET)回到中性反应物和基态敏化剂。BET 过程与离解过程的竞争决定了电子转移光氧化反应的量子效率。在很多已报道的由 DCA 等引发的 PET 反应(包括

电子转移光氧化反应和烯烃的光诱导电子转移顺-反异构化反应等)中，产物生成的量子产率常仅有 0.05～0.2。亦即在这些反应中，被吸收的光能的 80%～95%被浪费于反向电子转移中。因此，抑制 BET 过程是提高 PET 反应效率的一个重要问题。在这方面，共敏化剂和特殊盐效应的应用取得了较好的效果。

1）共敏化剂的应用[240,250～253]

在 DCA 等引发的 PET 反应中，常可使用联苯(biphenyl,BP)等具有较稳定的正离子自由基的芳烃作为共敏化剂(cosensitizer)。它们与激发单重态敏化剂进行电子转移产生共敏化剂的正离子基，再由后者与中性反应物之间进行次级电子转移来产生反应物的正离子基，以避免生成 DCA-反应物之间的单重态离子自由基对。BP 等共敏化剂在反应中对 $^1DCA^*$ 与反应物之间的电子转移起了中介或接力的作用。以 DCA 为敏化剂而 BP 为共敏化剂的情况为例，通过共敏化产生反应物 D 的正离子基的过程如式(6-159)～式(6-161)所示。



$$^1DCA^* + BP \longrightarrow [DCA^{\cdot -} BP^{\cdot +}] \tag{6-159}$$



$$[DCA^{\cdot -} + BP^{\cdot +}] \xrightarrow{\text{离解}} DCA^{\cdot -} + BP^{\cdot +} \tag{6-160}$$



$$BP^{\cdot +} + D \longrightarrow BP + D^{\cdot +} \tag{6-161}$$

最常用的共敏化剂是 BP。萘，菲，邻-、间-和对-三联苯等的应用也已有一些报道[240,252,253]。这些芳烃类敏化剂的特点是具有比较高的氧化电位，与 DCA(或其他敏化剂)的激发单重态的电子转移自由能负值较小，同时它们的正离子自由基比较稳定，本身对氧的反应活性较低，不易被氧化[254]。

单重态离子自由基对中的 BET 过程的速度与 BET 的自由能变化(ΔG_{BET})有关。对一系列甲基苯衍生物(甲基和多甲基苯)的正离子基与 $DCA^{\cdot -}$ 和 $TCA^{\cdot -}$ 之间的反向电子转移的动力学研究表明，BET 速度(k_{BET})与 ΔG_{BET} 的关系呈典型的 Marcus 理论预测的行为。当 ΔG_{BET} 负值为－1.8～－1.7eV 时，k_{BET} 达到最大值(溶液中扩散控制的速度常数)，但在 ΔG_{BET} 比－1.8～－1.7eV 更负时，则表现出反转区的行为，k_{BET} 随 ΔG_{BET} 负值的加大而下降[255]。双环芳烃(单或多甲基萘、单或多甲基联苯，以及单或多甲基菲)的正离子基与 $DCA^{\cdot -}$ 和 $TCA^{\cdot -}$ 的 BET 也表现出类似的动力学特点。但这几个系列都比甲基苯衍生物更早进入反转区(当 ΔG_{BET} 为－1.7～－1.6eV 时)[256]。除这些芳烃外，取代的反式 1,2-二苯乙烯(TS)以及顺式-二苯乙烯(CS)的正离子基与 $DCA^{\cdot -}$ 和 $TCA^{\cdot -}$ 的 BET 也表现出相似的行为，但反式衍生物比顺式衍生物更早(分别在 ΔG_{BET} 为－1.7～－1.6eV 和－1.8～－1.7eV 时)进入反转区[238]。

BET 过程的自由能变化 ΔG_{BET} 取决于正、负离子自由基的还原和氧化电位，亦即电子转移前的电子给体(D)的氧化电位和受体(A)的还原电位[式(6-162)]。

$$\Delta G_{BET} = E_{1/2}^{ox}(A^{\cdot -}) - E_{1/2}^{red}(D^{\cdot +}) = E_{1/2}^{red}(A) - E_{1/2}^{ox}(D) \tag{6-162}$$

在式(6-162)中，本应都有考虑正负离子基之间的静电相互作用的一项($e^2/\varepsilon r$)，但在乙腈溶液中，此项对大多数有机分子而言很小(≤0.06eV)，对总的 ΔG_{BET} 的贡献近似可以忽略。DCA 和 TCA 的还原电位分别为－0.91V 和－0.44V。由式(6-162)和上述各类电子给体的 BET 行为(反转区的 ΔG_{BET} 范围)可见，当电子给体的氧化电位分别约大于 0.8V 和 1.3V 时，它们的正离子基与 $DCA^{\cdot -}$ 和 $TCA^{\cdot -}$ 的 BET 已进入反转区。此时电子

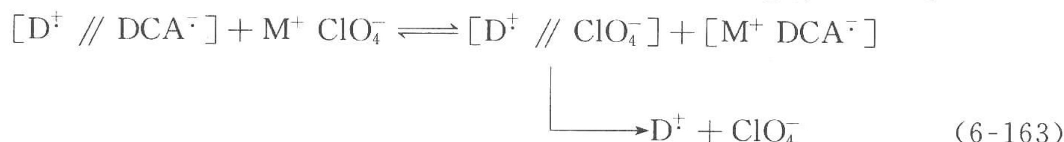
给体的氧化电位越高，ΔG_{BET}负值越大，它们的正离子基与 $DCA^{\cdot-}$ 和 $TCA^{\cdot-}$ 进行反向电子转移的 k_{BET}就越小，离子自由基对的离解效率也就越高。BP 的氧化电位为 1.89V(SCE、MeCN)，$BP^{\cdot+}$ 与 $DCA^{\cdot-}$ 在乙腈中的 BET 的 ΔG_{BET}负值很大，为－2.87eV，已在反转区的深部，而 k_{BET}仅约为 1×10^8 L・mol^{-1}・s^{-1}。因此，$BP^{\cdot+}$ 从它与 $DCA^{\cdot-}$ 的离子自由基对中离解的效率(Φ_{sep})高达约 0.8[240]。而对氧化电位较低的烯烃，它们的正离子基的 ΔG_{BET}负值较小，k_{BET} 较高，而 Φ_{sep} 较低。如反式 1,2-二苯乙烯的正离子基在乙腈中与 $DCA^{\cdot-}$ 的 BET 的 ΔG_{BET} 为－2.38eV，而 Φ_{sep} 为 0.26[238]。在氧化电位较低的反应物与 DCA 或 TCA 等单重态敏化剂的 PET 反应中，加入 BP 等敏化剂后，BP 要与基态氧和反应物竞争猝灭$^1DCA^*$。BP 与$^1DCA^*$ 在乙腈中进行电子转移的 ΔG_{ET} 约为－4kcal・mol^{-1}，它猝灭$^1DCA^*$ 的速度常数(k_q)约为 4×10^9 L・mol^{-1}・s^{-1}。当反应物的氧化电位比 BP 低时，它们以扩散控制的速度猝灭$^1DCA^*$。如反式二苯乙烯对$^1DCA^*$ 的 k_q 为 1.9×10^{10} L・mol^{-1}・s^{-1}，比 BP 的 k_q 高。两者与$^1DCA^*$ 反应的比例也取决于它们的相对浓度。在共敏化实验中，应使用较高浓度的共敏化剂(如 0.02～0.2 mol・L^{-1}，一般不低于或高于反应物的浓度)，以减少反应物与$^1DCA^*$ 的直接电子转移，而增加 BP 与$^1DCA^*$ 的电子转移。但与反应物不同，BP 在反应中并不消耗(或极少消耗)，其浓度可保持不变。生成的 $BP^{\cdot+}$ 高效地从 SSIRP 中离解后，可在溶液中与反应物按式(6-161) 进行电子转移，此时因 $\Delta G_{ET}=[E_{1/2}^{ox}(D)-E_{1/2}^{red}(BP^{\cdot+})]$为较大负值，电子转移以扩散控制速度进行，并定量地产生反应物的正离子基($D^{\cdot+}$)。同时，$BP^{\cdot+}$ 与 D 进行电子转移后并无负离子基产生，因此生成的 $D^{\cdot+}$ 不处于离子对中，是自由的正离子基。通过 BP 的共敏化，可使自由的 $D^{\cdot+}$ 的生成效率有很大提高。

BP 等共敏化剂提高电子转移反应效率的作用，除来自它们可从与 $DCA^{\cdot-}$ 生成的离子自由基对中高效离解，并在与反应物的次级电子转移中定量地产生后者的正离子基($D^{\cdot+}$)外，还可能与它们可在一定程度上与反应物的正离子基($D^{\cdot+}$)生成 π-络合物有关[240]。这与一些芳烃的正离子自由基易与其中性分子生成二聚的正离子基相似。在反应物的正离子基的单占据轨道(SOMO)与共敏化剂的 HOMO 能量较为接近时，π-络合物更易生成。结果是分散了 $D^{\cdot+}$ 的正电荷，降低了它们与体系中的亲核物种(如痕量水)的反应活性，延长了 $D^{\cdot+}$ 的寿命，使反应量子产率提高。π-络合物的生成也为 BP 在促进某些反应物与$^1DCA^*$ 等激发态敏化剂进行吸热(ΔG_{ET}为正值)的电子转移反应中的作用提供了一种可能的解释。这些反应物具有比 BP 高的氧化电位，它们与$^1DCA^*$ 等的 SET 反应 ΔG_{ET} 为正值，在不加 BP 时不能进行。这些情况中，BP 的作用可能是经 $BP^{\cdot+}$ 与中性反应物形成 π-络合物$(BP\cdots D)^{\cdot+}$，使后者具有部分正离子基的性质。

前已述及，在乙腈溶液中用 DCA 敏化一些可与单重态氧反应的反应物的光氧化中，如果反应物浓度较低，则$^1DCA^*$ 与 O_2 的双重能量转移可有效地与$^1DCA^*$ 与 D 的电子转移竞争，导致较高浓度的$^1O_2$ 的产生。同时，由于$^1[DCA^{\cdot-}D^{\cdot+}]$中的快速的 BET 过程以及 $D^{\cdot+}$ 与 $O_2^{\cdot-}$ 之间存在不导致产物生成的电子转移过程，经 $D^{\cdot+}$ 进行的电子转移光氧化有时不能与经$^1O_2$ 进行的氧化竞争。此时也可以通过使用 BP 为共敏化剂，提高电子转移效率，使电子转移光氧化途径的比例提高。

2）特殊盐效应在提高 PET 反应效率中的应用[257~261]

在包括电子转移光氧化反应在内的很多 PET 反应中，加入具有低亲核性负离子的盐，如 $Mg(ClO_4)_2$、$LiClO_4$、$R_4N^+ClO_4^-$ 等，可以提高反应的量子效率。其作用机制与离子对化学中经 $LiClO_4$ 等的特殊盐效应(special salt effect)来抑制溶剂分离离子对(SSIP)返回的机制相似[262,263]。外加 $LiClO_4$ 等盐后，亲核性很低的 ClO_4^- 可与 $DCA^{\cdot -}$(或其他受体敏化剂的负离子基)进行负离子交换，拆散了溶剂分离离子自由基对($D^{\cdot +}$ $DCA^{\cdot -}$)，而从离子对中释出的 $DCA^{\cdot -}$ 又与正电荷更为集中的金属离子 M^+ 成盐，这些过程堵塞了 $DCA^{\cdot -}$ 与 $D^{\cdot +}$ 进行反向电子转移的途径，提高了自由的正离子基 $D^{\cdot +}$ 的产量[式(6-163)]。



$$[D^{\cdot +} /\!/ DCA^{\cdot -}] + M^+ ClO_4^- \rightleftharpoons [D^{\cdot +} /\!/ ClO_4^-] + [M^+ DCA^{\cdot -}]$$

$$\longrightarrow D^{\cdot +} + ClO_4^- \qquad (6\text{-}163)$$

5. 各类化合物的电子转移光氧化反应

自 20 世纪 70 年代末发现 DCA 可以敏化一些烯烃经电子转移机制发生光氧化反应以来，很多富电子有机化合物，如烯烃、炔烃、芳烃(母环和侧链烷基的氧化)和小环化合物的电子转移光氧化反应已得到研究。研究电子转移光氧化反应时，可根据待氧化化合物的氧化电位、吸收波长等性质选用敏化剂。应该注意的是，对给定的反应物，并不是选择电子受体能力越强(即还原电位负值较小，而激发态能量较高)的敏化剂越好，因为如果电子转移反应的放热性很大，反向电子转移的速度也可能更快。如前所述，实际上对同一敏化剂而言，反应物与激发态敏化剂进行电子转移的 ΔG_{ET} 负值越小(此时反应物的氧化电位较高)，离子自由基对(IRP)的能量将越高[$E_{IRP}=E_{1/2}^{ox}$(反应物)－ $E_{1/2}^{red}$(敏化剂)]，而反向电子转移的 ΔG_{BET} 负值也越高。由于 ΔG_{BET} 负值较大时反向电子转移常已位于 Marcus 反转区，ΔG_{BET} 负值越大，反向电子转移速度(k_{BET})越小，IRP 离解效率越高。因此，在保证反应物与激发态敏化剂的电子转移能以接近扩散控制速度进行(ΔG_{ET} 为负值)的前提下，可考虑选择具有适当还原电位的敏化剂，使 ΔG_{ET} 具有不太大的负值即可。ΔG_{ET} 负值过高，反而可导致反应效率下降。对使用中性单重态敏化剂如氰基芳烃的反应，使用共敏化剂和特殊盐效应常可帮助显著地提高反应效率。

1）烯烃的电子转移光氧化反应

对 DCA、TCA、TPP^+ 等敏化的烯烃光氧化反应已进行了较多研究，但其中 DCA 等氰基芳烃在苯、CCl_4 等溶剂中敏化的光氧化，已证明都是以 $^1O_2$ 为氧的活性形式进行的氧化，DCA 等实际上只起了单重态氧敏化剂的作用。甚至 DCA 敏化的某些在乙腈溶液中进行的光氧化反应，也主要经 $^1O_2$ 机制进行[249]。但也有一些烯烃，特别是对 $^1O_2$ 为惰性的烯烃，在以氰基芳烃敏化时，在乙腈溶液中经电子转移机制发生光氧化。对其中一部分反应的机制，已作了较详细的研究。

(1) 1,2-二苯乙烯[236,238,264]。DCA 敏化的反式 1,2-二苯乙烯(TS)和顺式-1,2-二苯乙烯(CS)在乙腈和苯溶液中的光氧化反应都已得到了详细研究。在苯中，$^1DCA^*$ 与 O_2 的双重能量转移以及 O_2 和反应物引发的 $^1DCA^*$ 的系间穿越导致高效产生 $^1O_2$。虽然 TS 和 CS 与 $^1O_2$ 的反应速度较慢，但在苯中，反应完全经 $^1O_2$ 反应进行。初级产物是双内过

氧化物(图 6.67)[265]。在乙腈中,反应经电子转移机制进行,主要产物是苯甲醛,也得到部分反式-(在 TS 和 CS 氧化中都得到)和顺式-(只在 CS 的氧化中得到)环氧乙烷、联苯酰以及少量烯烃顺-反异构化的产物(图 6.67)[236]。对一边或两边苯环上有取代基的 TS 衍生物(ArCH=CHAr′),主要产物是两种苯甲醛(ArCHO 和 Ar′CHO),两者产量相近。

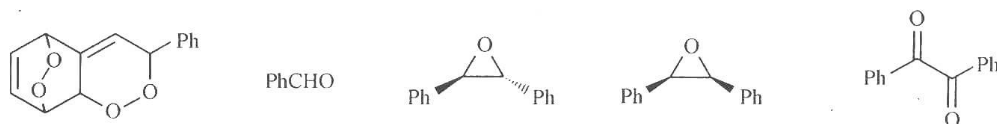
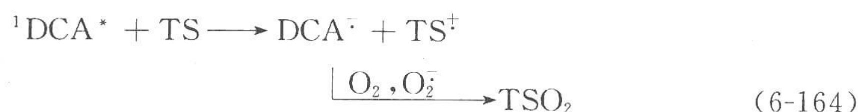


图 6.67　1,2-二苯乙烯电子转移光氧化的产物

在乙腈溶液中,TS 和 CS 以扩散控制速度对$^1DCA^*$进行电子转移猝灭,这抑制了$^1O_2$的产生。生成的离子自由基对的反向电子转移(BET)的 ΔG_{BET} 负值很大,在 Marcus 反转区。因此,k_{BET} 较小而离解较快。$TS^{\ddagger}$ 和 $CS^{\ddagger}$ 在溶液中与 $O_2^{\overline{\cdot}}$ 或 O_2 反应而得到产物[式(6-164)][238]。

$$^1DCA^* + TS \longrightarrow DCA^{\overline{\cdot}} + TS^{\ddagger} \xrightarrow{O_2, O_2^{\overline{\cdot}}} TSO_2 \qquad (6\text{-}164)$$

2,4,6-三苯基吡喃盐 TPP^+(约 $10^{-3}mol \cdot L^{-1}$)敏化的 1,2-二苯乙烯衍生物($10^{-2} \sim 10^{-3}mol \cdot L^{-1}$)在 CH_2Cl_2 溶液中的光氧化也以生成 C=C 双键氧化裂解的产物为主[式(6-165)][266]。在 TPP^+($6\times10^{-5}mol \cdot L^{-1}$)-三苯乙烯($3\times10^{-4}mol \cdot L^{-1}$)体系的激光闪光光解实验中,检测到烯烃亚离子基在 500nm 处和 TPP 自由基(TPP·)在 550nm 处的瞬态吸收带。在这样低的烯烃浓度下,只有 2%的 TPP^+ 在激发单重态被猝灭,而约 97%是在三重态被猝灭的。由于三重态电子转移中产生的自由基对^3[TPP· 烯烃正离子基]离解效率较高,反应主要是经 TPP^+ 的激发三重态进行的。由于 TPP^+ 的激发态不敏化单重态氧的产生,反应中氧的活性形式是 O_2。反应机制见图 6.68(以 TS 的反应为例)。



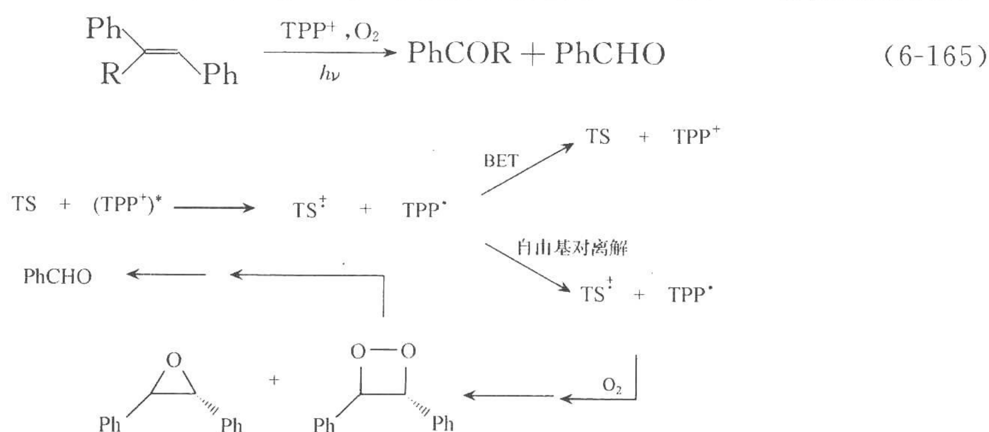


图 6.68　反式二苯乙烯在三苯基吡喃盐敏化下的氧化反应机制

(2) 1,1-二芳基乙烯[240~242,266~268]。DCA 敏化的 1,1-二芳基乙烯(DAE)在乙腈溶液中的光氧化反应的产物与芳基上的取代基有关[240,241]。对一个或两个芳基上具有给电子基(*N*,*N*-二甲氨基、甲氧基、甲基)或一个芳基具有给电子基(p-OCH_3),另一个芳基上具有吸电子基(p-NO_2)的反应物,只得到 1,2-二氧杂环己烷和二芳甲酮两个产物。前者产量≥85%,而后者产量≤15%。例如,1,1-二(4-甲氧基苯基)乙烯的产物为 97%的二氧杂

环己烷和 3%的二芳甲酮。对 1,1-二苯基乙烯,以及当一个或两个芳环上具有吸电子基(p-Cl、p-NO_2)时,则除上述两个产物外,尚有少量环丁烷和四氢萘酮产物生成[式(6-166)]。如对 1,1-二苯基乙烯,得 30%二氧杂环己烷、50%二苯甲酮、10%环丁烷和 10%四氢萘酮。这些反应是烯烃正离子基被中性烯烃捕获后再与基态氧反应的机制(图 6.66)的典型例子。初级电子转移中生成的 1,1-二芳基乙烯正离子基($DAE^{+\cdot}$)作为 1,2-正离子自由基,与亲电的基态氧反应较慢(速度常数约为 10^6 L·mol^{-1}·s^{-1})[239],但它可以扩散控制速度被中性 DAE 分子捕获而生成 1,4-正离子基(图 6.69)(与 1,2-二苯乙烯不同,DAE 生成 1,4-正离子基时位阻较小,也不涉及正离子基中双键顺反异构化的竞争)。1,4-正离子基中正电荷与自由基相隔较远,因此可以迅速与氧复合而得过氧正离子基。从另一分子的 DAE 以及从 $O_2^{-\cdot}$ 向过氧正离子基的电子转移都可使后者转变为双自由基中间体,它转化为二氧杂环己烷和二芳甲酮(图 6.69)。从中性 DAE(氧化电位约为 1.9V,SCE)和 $O_2^{-\cdot}$(氧化电位约为−0.87 V,SCE)向过氧正离子基进行电子转移的 ΔG_{ET} 分别为约−9~−7kcal·mol^{-1} 和≤−46kcal·mol^{-1},都可以扩散控制速度进行。其中从 DAE 向过氧正离子基的电子转移产生一个新的 DAE 正离子基,使氧化以链式反应机制进行。

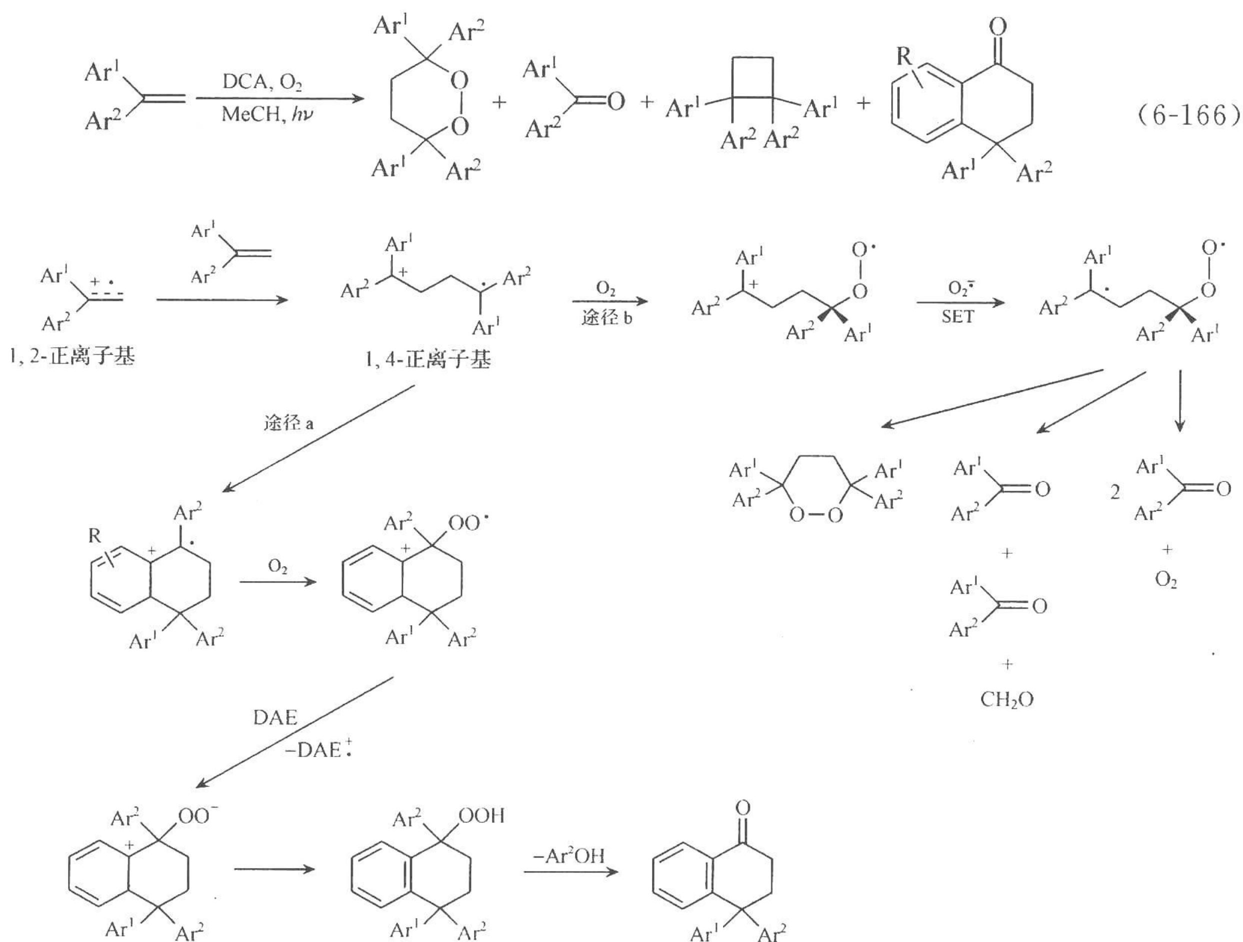
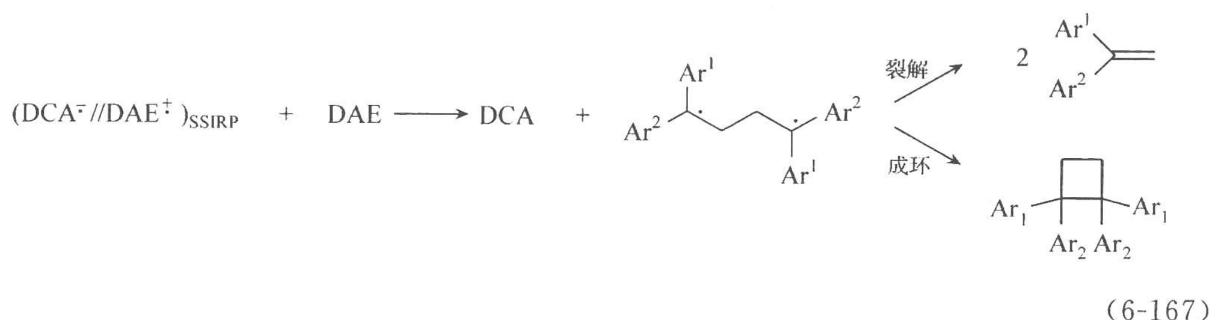


图 6.69 1,1-二芳基乙烯正离子自由基的反应产物及其与基态氧的反应机制

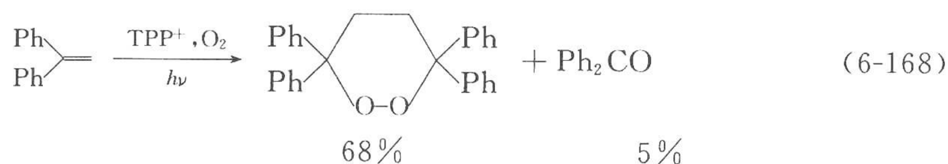
在 1,4-正离子自由基生成后,分子内成环(途径 a)可与氧捕获(途径 b)竞争而导致环化的正离子基生成,它再被氧捕获,并经芳构化,消去 Ar^2OH 而得四氢萘酮。实际上,已知在除氧的溶液中,1,4-正离子基的主要反应途径是快速的分子内环化,并经环化的正离

子基得到四氢萘产物[242]。这表明，1，4-正离子基倾向于优先进行分子内环化，而不是经1，4-成环得环丁烷正离子基。因此，环丁烷产物可能是在初级电子转移后，在尚未完全离解的溶剂分离离子对$(DCA^{\cdot-}//DAE^{\cdot+})_{SSIRP}$阶段被中性 DAE 截获，产生二聚的 1，4-正离子基，再与 $DCA^{\cdot-}$ 进行 BET，得 1，4-双基而生成的[式(6-167)]。



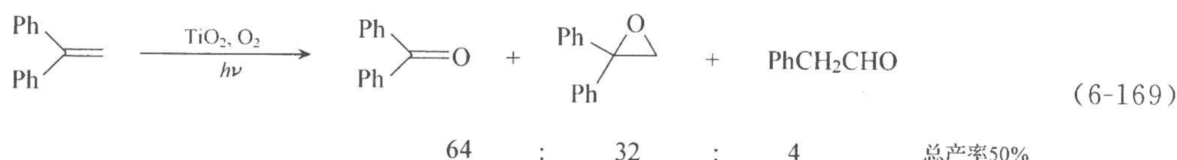
(6-167)

TPP^+ 敏化的 1，1-二苯基乙烯的电子转移光氧化也主要得到二氧杂环己烷和二苯甲酮产物[式(6-168)][267]。这为上述 DCA 敏化反应中，基态氧作为氧的活性形式的机制提供了支持。



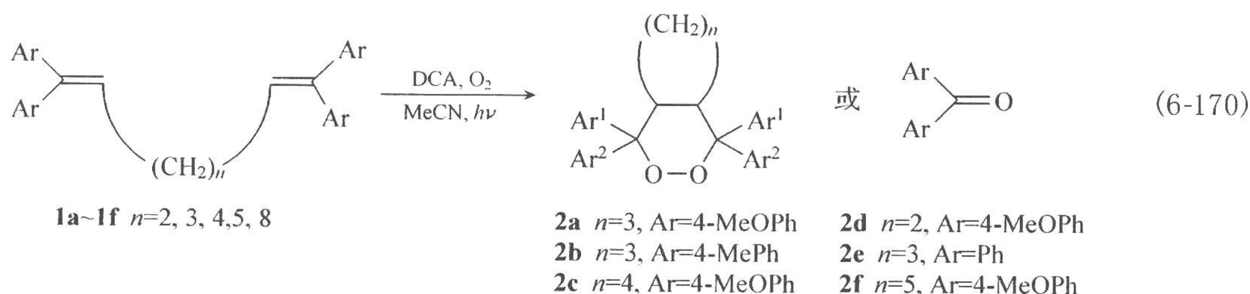
(6-168)

二氧化钛光催化的 1，1-二芳基乙烯在乙腈溶液中的光氧化反应也已研究。它主要给出二苯甲酮、2，2-二苯基环氧乙烷和苯乙醛[式(6-169)]。但对产物生成的机制未详细研究[268]。



(6-169)

当两个 1，1-二芳乙烯单元经脂碳链连接起来时，反应物在乙腈中的 DCA 敏化光氧化的产物取决于连接链的长短和芳环上的取代基，可分别得到相应的二氧杂环己烷或二芳甲酮为主要产物[式(6-170)][269]。这些产物与 DCA 敏化的 1，1-二芳基乙烯光氧化的产物相似，也是经类似机制生成的(图 6.70)。



(6-170)

对反应物 **1a**～**1c**，它们的初级正离子基 A 中，脂链长度和环上取代基的配置都使正离子基被另一双键进行分子内进攻的立体位阻较小，因此可生成 1，4-正离子基 B。后者被氧捕获后经 SET 和自由基对复合而得二氧环已烷产物 **2a**～**2c**。而对反应物 **1d**～**1f**，则因脂肪链长度和芳环上的取代情况对 A 中的另一双键进攻 1，2-正离子基有不利的位

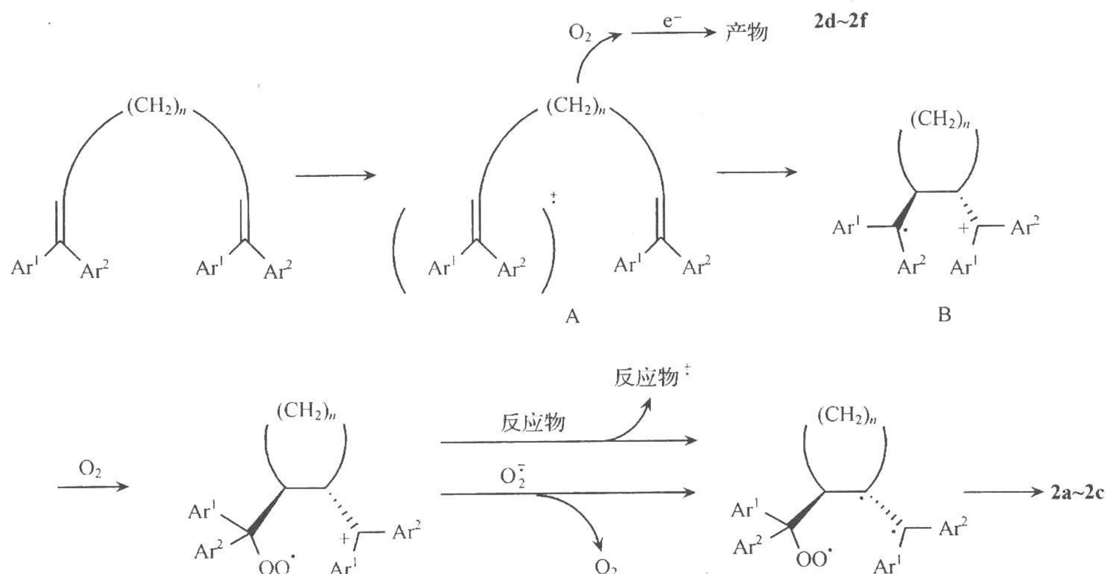
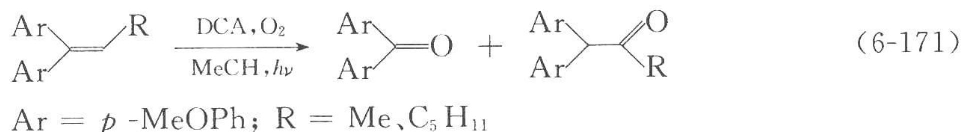


图 6.70　反应 6.168 的机制

阻效应，因此只能在 1,2-正离子基直接与氧进行反应，得到二芳甲酮产物 **2d**～**2f**。反应物 **1d**～**1f** 的氧化比 **1a**～**1c** 慢，似乎表明在前者的反应中，主要是基态氧参与反应，而不是超氧负离子基($O_2^{\cdot-}$)与烯烃正离子基的复合。

与这些结果相应，β-取代的 1,1-二芳乙烯的 DCA 敏化光氧化(乙腈中)主要得到烯烃单体的氧化产物酮[式(6-171)]，而没有烯烃正离子基被另一分子中性烯烃的进攻而生成的二氧杂环己烷产物[269]。显然，β-位取代基的存在对此种分子间反应产生了较大的立体位阻。



(6-171)

Ar = p -MeOPh; R = Me、C_5H_{11}

(3) 某些其他烯烃的电子转移光氧化反应。DCA 在乙腈溶液中敏化的 1,2-二(α-苯乙烯基)苯(图 6.71)的光氧化得过氧化物 **2**(反应机制见图 6.71)[270]。在加有共敏化剂 BP 的 DCA～1 溶液的纳秒(ns)激光闪光光解中，观察到正离子基 $3^{\cdot+}$ 的瞬态吸收光谱(λ_{max}=569nm)和由 $3^{\cdot+}$ 经反向电子转移(BET)而生成的 **3** 的瞬态吸收光谱(λ_{max}=444nm)。发现 $3^{\cdot+}$ 的衰减速度等于 **3** 的生成速度。还发现在 ns 级时间标度内，$3^{\cdot+}$ 的寿命与氧的浓度近似无关(τ 在氧饱和和除氧溶液中分别为 1.7ns 和 1.6ns)。这些为反应的电子转移机制提供了证明。在对照实验中，发现用三(对二溴苯基)胺正离子基的六氟锑酸盐[$(4\text{-BrPh})_3N^{\cdot+}$ $SbCl_6^-$]作为基态单电子氧化剂，也可以在含氧的 CH_2Cl_2 中引发 **1** 的暗氧化反应而得同样的过氧化物 **2**。在这个暗氧化反应中，基态氧对 $3^{\cdot+}$ 的加成是产物 **2** 的生成途径。这也表明，在 DCA 敏化的 **1** 的光氧化反应中 O_2 对 $3^{\cdot+}$ 的加成导致产物 **2** 的生成。当然，在这个反应中，DCA 敏化产生得 $^1O_2$ 与 **1** 的反应也可能对产物 **2** 的生成有贡献。

用 2,6,9,10-四氰基蒽(TCA)在分别含水和含甲醇的乙腈溶液中敏化 1,1-二甲基茚(DMI)的光氧化得到氧化-加成产物 **2** 和 **3**。**2** 和 **3** 各为一对非对映立体异构体[式(6-172)][271]。

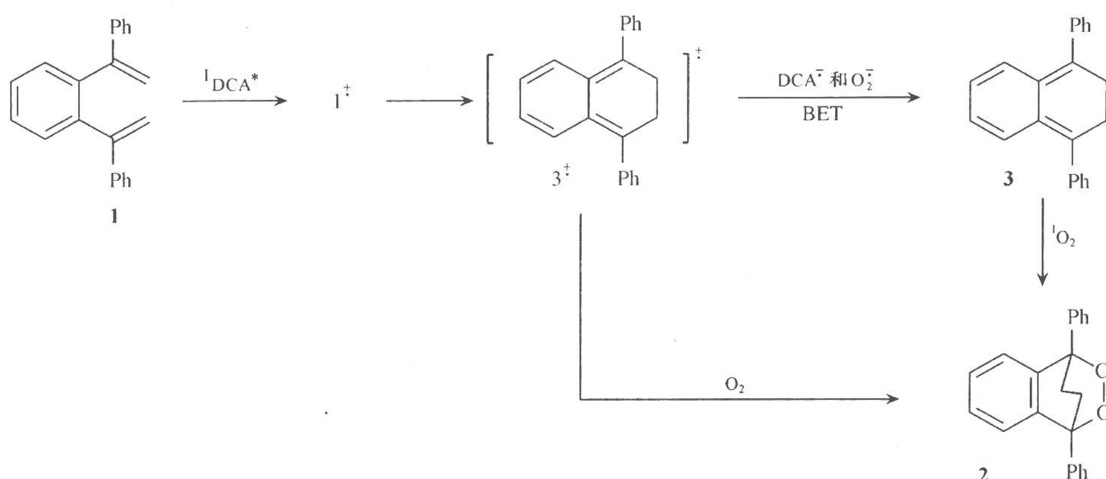
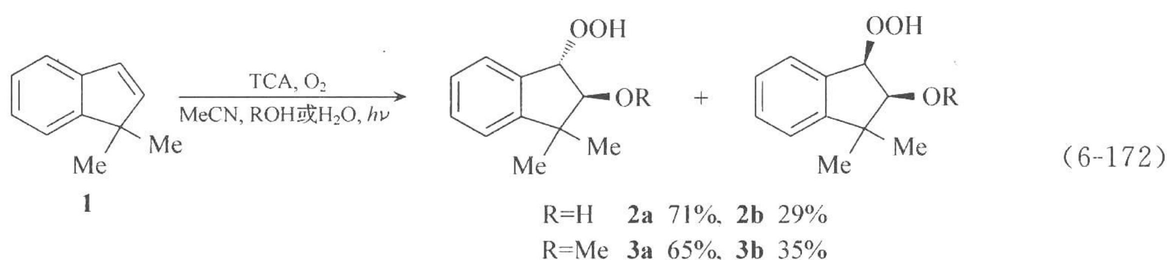


图 6.71　1,2-二(α-苯乙烯)苯光敏氧化反应机制



(6-172)

在这些反应中,由于 $TCA^{-\cdot}$ 与 O_2 的 SET 的 ΔG_{ET} 为较大正值(>7kcal·mol^{-1}),因此不可能有 $O_2^{-\cdot}$ 产生。反应中首先是水或甲醇区域选择性地在 C_2 上对 DMI 的正离子基进行亲核捕获(前已述及,氧对烯烃的正离子基的加成很慢),在 C_3 上产生较为稳定的苄基自由基 C。基态氧可与这一中性自由基以扩散速度加成得过氧自由基,后者再与 $TCA^{-\cdot}$ 进行反向电子转移并质子化后得产物(图 6.72)。

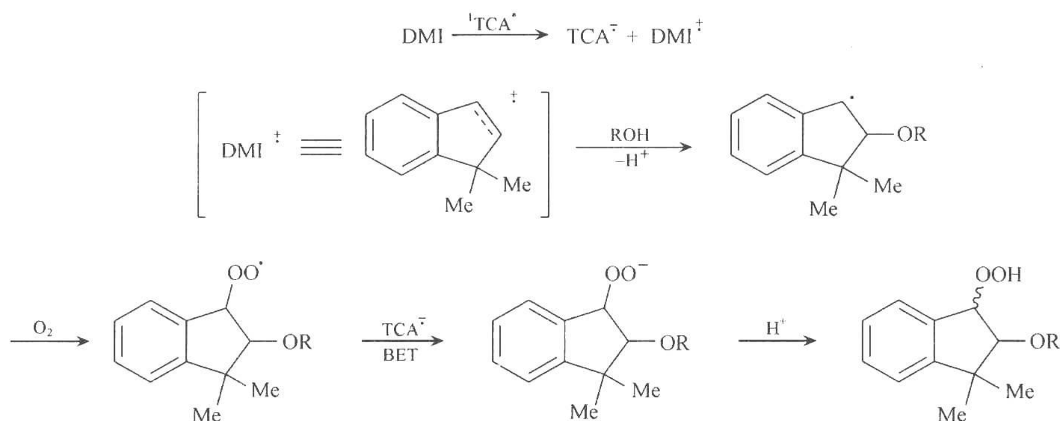


图 6.72　反应 6.171 的 TCA 光敏氧化反应机制

在上述反应体系中加入强电子给体如对-二甲氧基苯(DMB)可以部分猝灭 DMI 的光氧化,使反应量子产率降低。在 DMB 存在时,在不同水含量的 DMI 的乙腈溶液中对 $^1TCA^*$ 进行猝灭实验,从 Stern-Volmer 处理,可以求得水对 $DMI^{+\cdot}$ 的亲核加成的速度常数为 3.4×10^6 L·mol^{-1}·s^{-1},再从甲醇与水对 $DMI^{+\cdot}$ 的竞争反应求得甲醇对 $DMI^{+\cdot}$ 的加成速度常数为 9.6×10^6 L·mol^{-1}·s^{-1}。

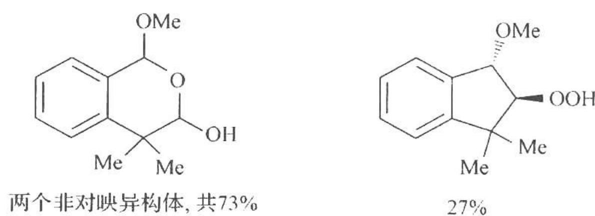


图 6.73　DMI 染料氧化反应产物

虽然 TCA 可以敏化$^1O_2$ 的产生，但染料敏化的 DMI 在乙腈-甲醇中的单重态氧反应得到两个完全不同的产物(图 6.73)[271]。其中第二个产物(氢过氧化物)的区域选择性与上述 DCA 敏化的反应(图 6.72)相反。这是由于单重态氧反应中，O_2 和甲醇对 DMI 的加成顺序与电子转移光氧化反应中正好相反。$^1O_2$ 先与 DMI 加成得到过氧环氧乙烷(perepoxide)两性离子或开链的两性离子，或二氧杂环丁烷中间体，甲醇对这些中间体的进攻得到氧化产物。图 6.73中第一个产物可能是由二氧杂环丁烷分解时得到的二醛产物在甲醇中溶剂化而生成的。

DCA 敏化的苊烯(AN)在乙腈溶液中的光氧化在低转化率时给出苊酮(ANO)，苊醌(AQ)和苊烯的顺式二聚体(A)为主要的初级产物。高转化率时，顺式二聚体(A)可转化为苊酮及其进一步氧化的产物，主要为苊酮，苊醌，羟基-δ-内酯和 1,8-萘二甲酸酐[272]。其中羟基-δ-内酯和 1,8-萘二甲酸酐是从 DCA 敏化的苊酮经其烯醇式进行的光氧化得来的(图 6.74)。

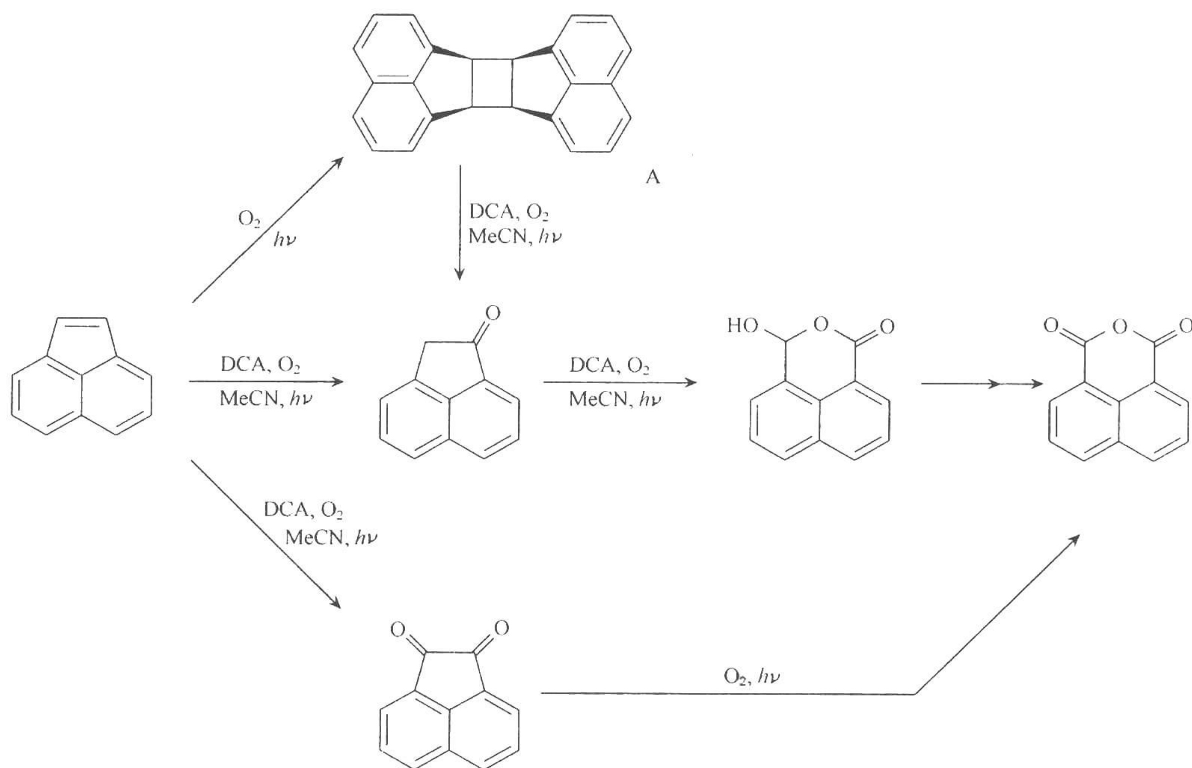


图 6.74　DCA 敏化的苊烯氧化反应机制

DCA 敏化的环丁烯[273,274]、丁二烯[275,276]、丙二烯[277]等烯烃衍生物的光氧化也已研究过。

2）芳烃的电子转移光氧化

一些富电子芳烃可以经光诱导电子转移和它们的正离子自由基发生光氧化反应，生成芳环裂解的产物。烷基和烷氧基萘可在悬浮有二氧化钛的氧饱和乙腈溶液中发生光氧

化[278,279]。反应的初级产物是内过氧化物，后者在反应条件下分解为相应的邻苯二甲酸衍生物。为分离方便，先用硫酸-甲醇或重氮甲烷处理光氧化反应的产物混合物，使羧酸酯化，然后分离得到酯产物，如图 6.75 所示。反应速度随反应物的氧化电位升高而下降。一部分反应物，如 1-甲氧基萘，对$^1O_2$ 是惰性的。对那些可与$^1O_2$ 反应的化合物，反应产物分布也与$^1O_2$ 反应有明显差别，因此反应不是按$^1O_2$ 途径进行的。虽然在这些 TiO_2 催化的反应中，O_2 可以被从导带中迁移至半导体表面的电子还原而导致 $O_2^{\cdot-}$ 生成，但这些反应物在暗反应中并不与超氧化钾反应。加入 $O_2^{\cdot-}$ 的捕获剂苯乙酮酸对反应速度亦无影响。因此，反应也不是由吸附于半导体表面的 $O_2^{\cdot-}$ 与溶液主体中的芳烃反应而进行的。氧化可能是经吸附于 TiO_2 表面的芳烃正离子基与基态氧或由在半导体表面从基态氧产生的某种活性氧的反应引起的。

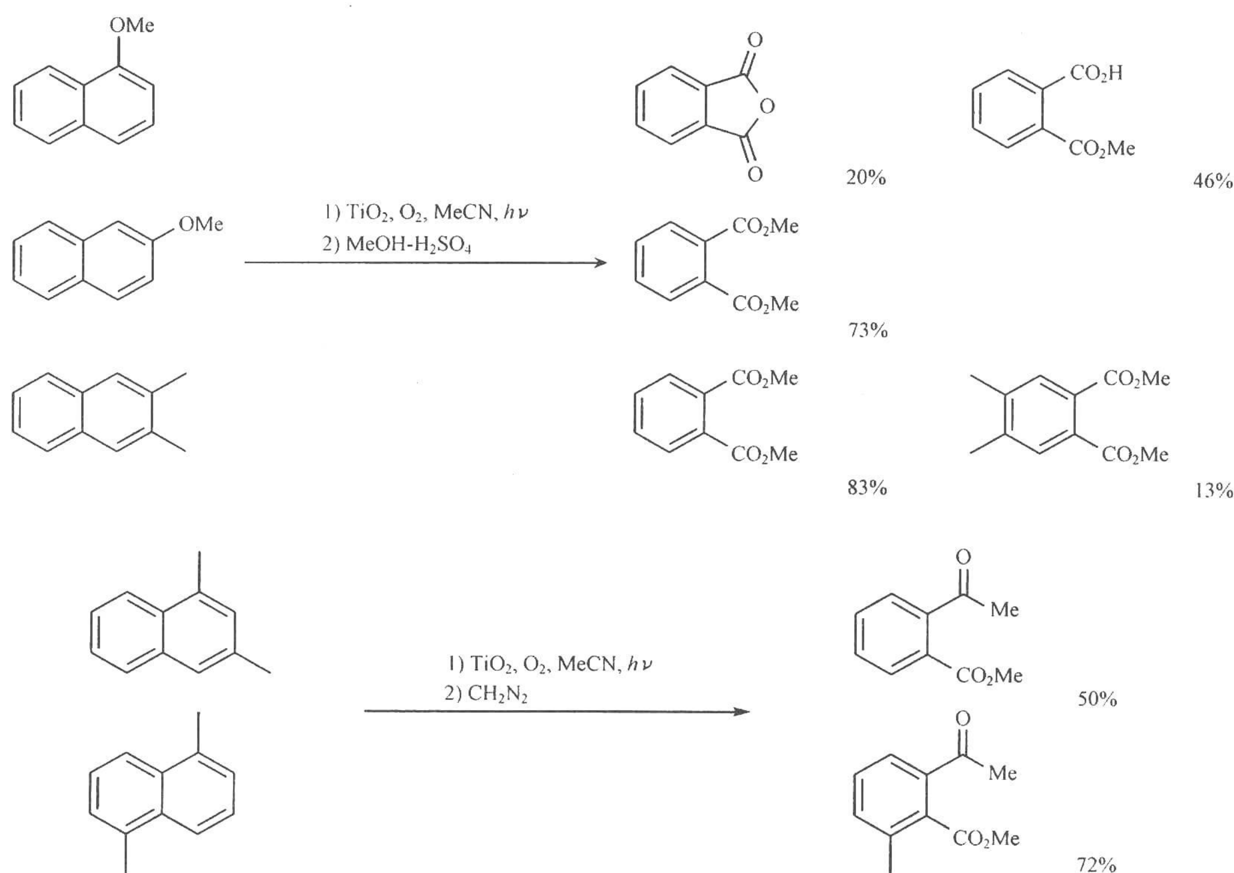
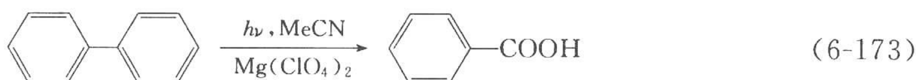
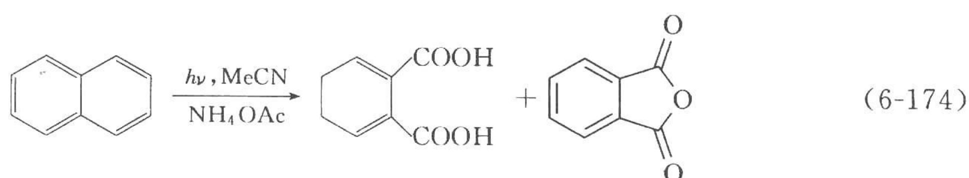


图 6.75　取代萘的二氧化钛敏化氧化产物

联苯[254]和萘[280]在以 DCA 为敏化剂，并分别外加高氯酸镁和乙酸铵时，也能在氧饱和的乙腈溶液中发生缓慢的光氧化[式(6-173)和式(6-174)]。



(6-173)



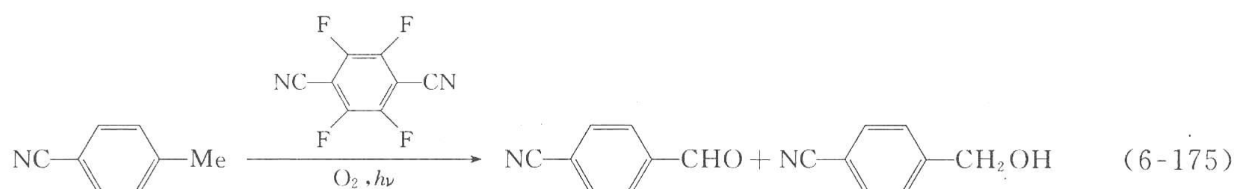
(6-174)

3）烷基芳烃侧链的电子转移光氧化

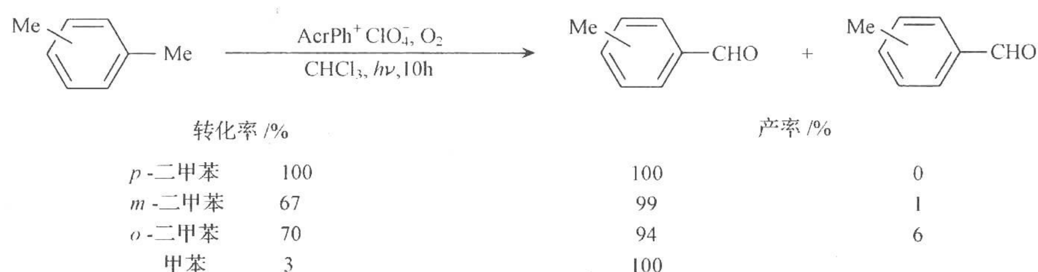
烷基芳烃如甲苯和甲基萘的衍生物的正离子基有很高酸性。如甲苯的正离子基在DMSO中的pK_a约为−20，比无机强酸的酸性还强[174,244]，因此它们易于在乙腈等溶液中快速脱去质子而得苄基型自由基。后者可与基态氧复合而得过氧自由基并夺氢而得氢过氧化物为初级产物。烷基芳烃的正离子基可以方便地用光诱导电子转移(PET)反应来产生。因此，烷基芳烃的侧链氧化可经电子转移光氧化反应进行。

一系列烷基苯以接近于扩散控制的速度常数猝灭DCA的荧光，且$\lg k_q$与烷基苯的氧化电位呈线性关系。因此DCA可用于引发烷基苯的侧链光氧化反应。例如，DCA敏化的对二甲苯的光氧化得47%的对甲基苯甲醛和50%的对甲基苯甲酸[281]。

恰当地选择电子受体强度不同的敏化剂，可以扩大这些芳香环侧链光氧化的应用范围并提高反应的选择性。例如，用四氟对苯二甲腈[$E_{1/2}^{red}=-1.10$V(SCE)，$E_s=3.76$eV，S_1态还原电位为2.66V(SCE)]为敏化剂，甚至可以把对甲基苯甲腈选择性地氧化为相应的醛(式6-175)[282]。照射8h后，转化率为27%，而*p*-氰基苯甲醛和*p*-氰基苄醇产量分别为82%和15%。



用阳离子敏化剂10-甲基吖啶盐($AcrH^+ClO_4^-$)为敏化剂在乙腈溶液中进行对-二甲苯的光氧化时，照射24h后，转化率为37%，产物为对甲基苯甲醛。但改在氯仿中进行反应时，光照24h，转化率为66%。如果用较弱的9-苯基-10-甲基吖啶盐($AcrPh^+ClO_4^-$)为敏化剂来敏化*o*-，*m*-，*p*-二甲苯的光氧化，则反应速度可以再得到提高，且产物的选择性很好(图6.76)。在氯仿中反应速度比在乙腈中快是因为在前者中，反向电子转移(BET)的溶剂化重组能(λ)较小，而且BET是在反转区，因此，在$CHCl_3$中BET速度常数较小。而$AcrPh^+$的还原电位(−0.55V，SCE)比$AcrH^+$的(−0.43V，SCE)较负，这使得用$AcrH^+$时，从AcrPh·向$ArCH_3^{+\cdot}$的反向电子转移的ΔG_{ET}负值更大，BET速度较小。



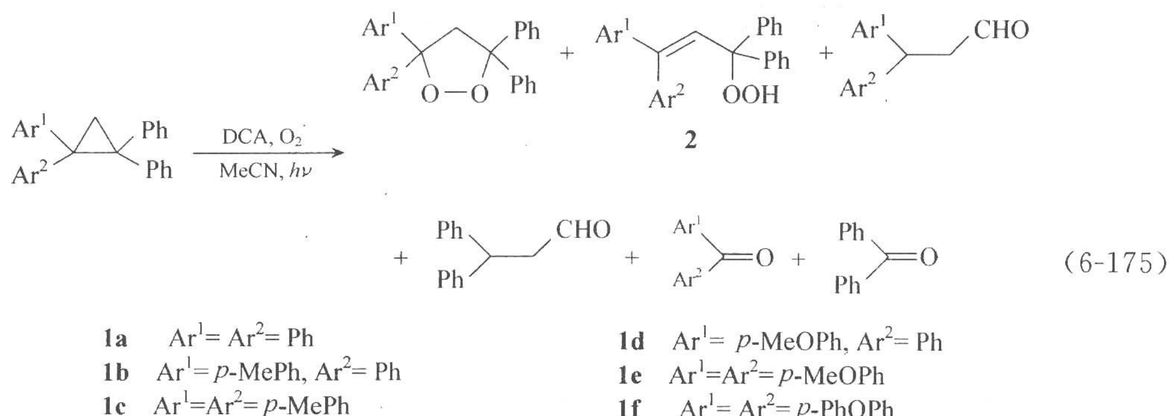
	转化率/%	产率/%	
p-二甲苯	100	100	0
m-二甲苯	67	99	1
o-二甲苯	70	94	6
甲苯	3	100	

图6.76　10-甲基丫啶盐敏化氧化二甲苯类的产物

4）小环化合物的电子转移光氧化[245]

(1) 环丙烷衍生物。环丙烷衍生物的电子转移光氧化反应已得到较多研究。

1,1-二芳基-2,2-二苯基环丙烷在乙腈溶液中的DCA敏化光氧化主要得到相应的二氧杂环戊烷产物。当一个或两个芳基上有强给电子基时(反应物**1d**～**1f**)，以定量产率得到二氧环戊烷产物。对**1a**～**1c**，则还有少量其他产物生成[式(6-176)][283,284]。



反应物 **1a**～**1f** 对单重态氧都是惰性的，在一些典型的单重态氧反应条件下，如在氧饱和的四氯化碳溶液中用四苯基卟啉(TPP)为光敏剂进行光照，或在乙腈溶液中用 RB 为敏化剂进行光照，**1a**～**1f** 都不发生反应。这些化合物的氧化电位为 1.07～1.37V (SCE)，与$^1DCA^*$进行电子转移的 ΔG_{ET} 均为大负值(－22.6～－15.7kcal・mol^{-1})，它们都以近于扩散控制速度(1.37×10^{10}～1.44×10^{10} L・mol^{-1}・s^{-1})猝灭$^1DCA^*$的荧光。反应可为外加共敏化剂 BP 和高氯酸锂而加速。这些都表明，反应是经电子转移机制进行的。以 **1a** 的反应为例，反应机制如图 6.77 所示。

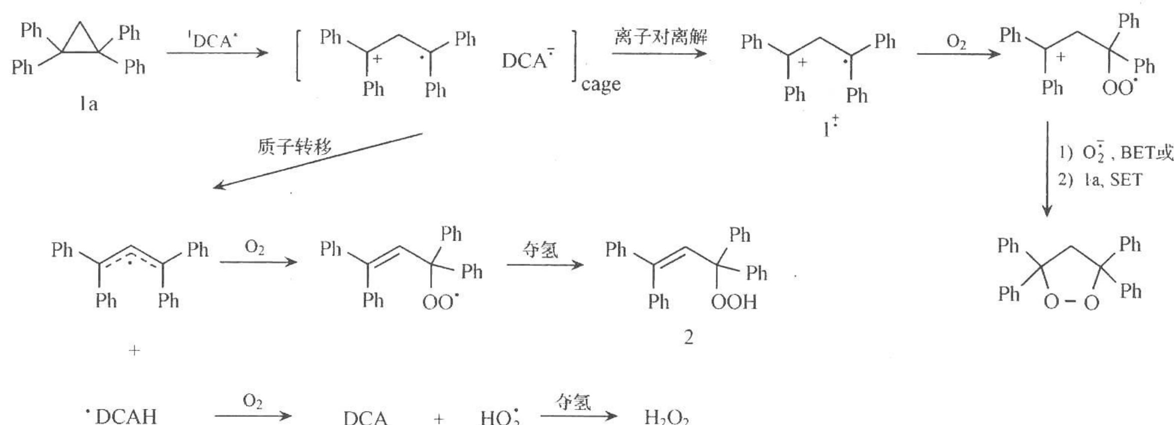
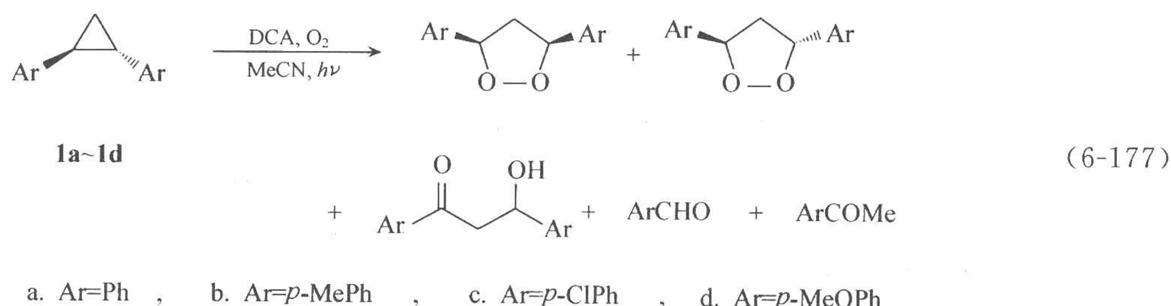


图 6.77 反应 6.175 的光敏氧化反应机制

电子转移中产生的 $1^{\dot{+}}$ 是 1,3-正离子基，可以与氧迅速复合而得过氧正离子基，它可从 $O_2^{\dot{-}}$ 或从另一分子 **1a** 得一个电子而闭环为二氧杂环戊烷产物。这后一条途径产生了另一个 $\mathbf{1a}^{\dot{+}}$，使氧化反应按链式机制进行。在反应体系中加入 $O_2^{\dot{-}}$ 的捕获剂对苯二醌，对反应没有影响，也支持反应是经基态氧参加的链式机制进行的。对 **1a**～**1c**，反应中有少量烯丙式氢过氧化物 **2** 和二芳甲酮、3,3-二芳丙醛等产物生成。对照实验表明，二芳甲酮、二芳丙醛是烯丙基氢过氧化物 **2** 在 DCA 敏化下被光氧化而生成的次级产物，而 **2** 可能是通过 **1** 的正离子基脱质子为烯丙自由基再与氧复合而生成的(图 6.77)。

反式 1,2-二芳基环丙烷在乙腈中在外加高氯酸镁存在下的 DCA 敏化光氧化给出顺式和反式的二氧杂环戊烷产物，及由它们继续被 DCA 敏化而进行光氧化而得的次级产物 1,3-二芳基-3-羟基-1-丙酮、芳甲醛和芳乙酮[式(6-177)][239, 285～287]。对反应物 **1d**，无论在无添加剂或在加入 BP 或高氯酸镁时，光氧化都只得到顺式和反式二氧杂环戊烷产物，而无它们的氧化分解产物生成。顺式与反式产物之比为 7/3。而对 **1a**～**1c**，则还同时

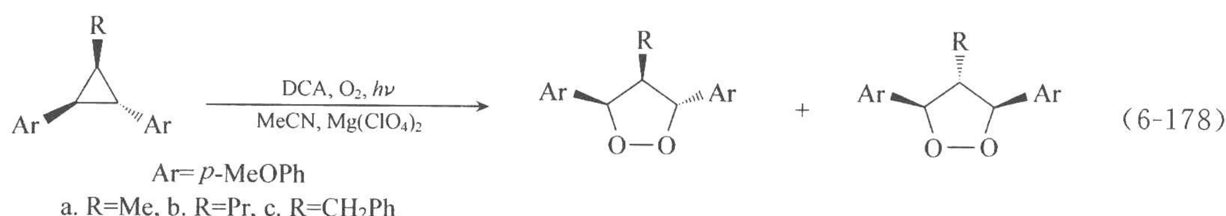
得到二氧杂环戊烷的氧化分解产物。对 **1a**、**1b** 和 **1c**，顺式和反式二氧杂环戊烷的比例各为 63/37、60/40 和 73/27。



a. Ar=Ph , b. Ar=*p*-MePh , c. Ar=*p*-ClPh , d. Ar=*p*-MeOPh

DCA 敏化的顺式 1,2-二芳基环丙烷在乙腈溶液中的光氧化，也同样得到顺式和反式二芳基二氧杂环戊烷产物，且两者比例与照射反式的 **1a**～**1c** 时一样。这也表明反应中，有开链结构的 1,3-正离子基生成。建议的反应机制与图 6.77 中的相似。测得的 **1d** 的 DCA 敏化氧化的量子产率为 1.6，也支持了链式反应机制的存在。值得注意的是，高氯酸镁的存在，对反应产物有很大影响。在不加高氯酸镁时，**1a**～**1c** 的光氧化中，没有二氧杂环戊烷生成，而只有次级氧化产物 1,3-二芳基-3-羟丙酮、芳甲醛和芳乙酮等生成。而加入高氯酸镁后，反应中生成初级氧化产物二氧杂环戊烷的选择性提高。

DCA 敏化的 1,2-二芳基-3-烷基环丙烷的光氧化反应[288]也主要得到顺式和反式的二氧杂环戊烷产物，但两者的比例与上述 3-位上无烷基时的情况相反，是两个芳基处于反式的产物为多，反式/顺式都是 9/1[式(6-178)]。DCA 敏化的顺式的 1,2-二(*p*-甲氧基苯基)-3-甲基环丙烷的光氧化，也以 9/1 的比例得到反式和顺式二氧杂环戊烷产物。



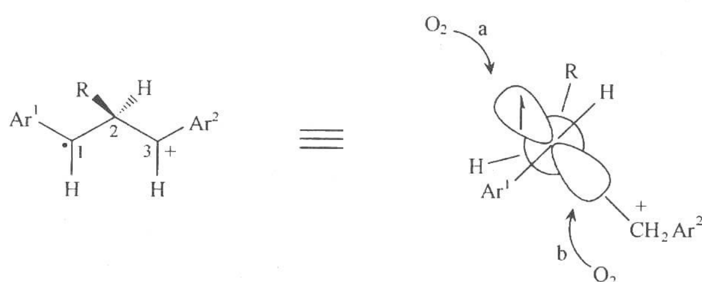
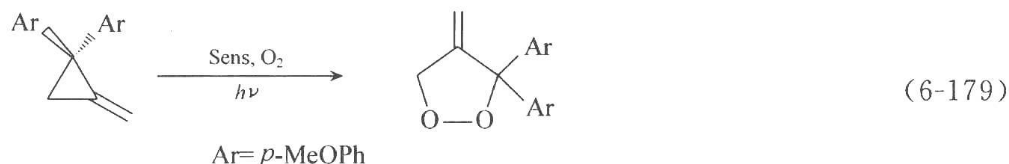


图 6.78 1,3-正离子自由基的构象与氧的进攻方向

这一较高的立体选择性可由电子转移中生成的 1,3-正离子基采取的较稳定的构象来解释。在图 6.78 的构象中，C_1 上的 Ar^1 基与 C_2 上的 CH_2Ar^2 基处于交错位置，显然氧从 a 方向进攻自由基中心比从 b 方向进攻受到的立体位阻较小。从 a 方向进攻导致反式二氧杂环戊烷生成，而从 b 方向进攻导致顺式产物生成。

(2) 甲叉环丙烷衍生物。甲叉环丙烷衍生物的电子转移光氧化反应也已进行了研究[289]。这是由于这些反应是通过三亚甲基甲烷(trimethylenemethane, TMM)的正离子基($TMM^{\ddagger}$)或双基(TMM ••)中间体进行的。$TMM^{\ddagger}$ 和 TMM •• 是甲叉环丙烷类化合物的很多热反应和光反应的中间体，它们的结构、光谱性质以及化学反应近年来引起很多注意[289～292]。

2-甲叉-1,1-二(*p*-甲氧基苯基)环丙烷在乙腈或二氯甲烷溶液中的DCA敏化光氧化以定量产率给出4-甲叉-3,3-二(*p*-甲氧基苯基)二氧杂环戊烷产物[式(6-179)]。用对1,2,4,5-四氰基苯(TCNB)为敏化剂在乙腈中,或以*N*-甲基喹啉盐($NMQ^+BF_4^-$)为敏化剂,甲苯为共敏化剂在乙腈中进行的光氧化反应也得到同样产物[式(6-179)][289]。

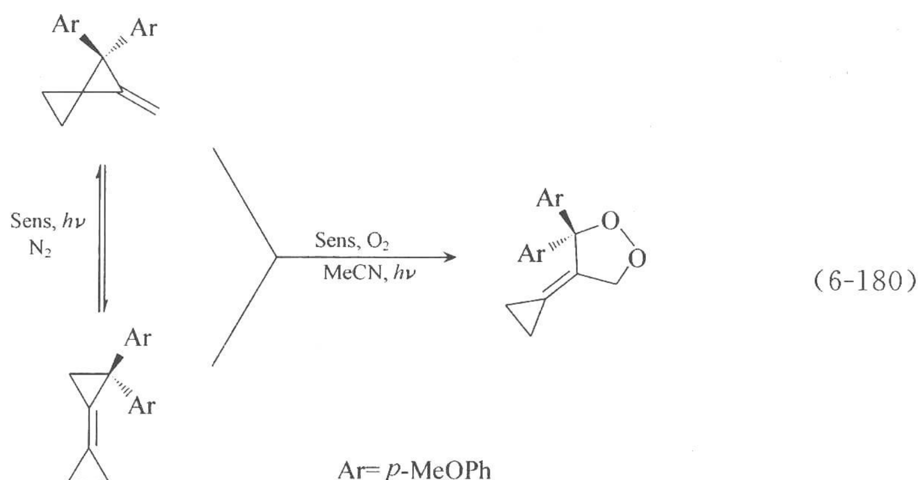


(6-179)

Sens:DCA(溶剂为MeCN或CH_2Cl_2)、TCNB(溶剂为MeCN)、$NMQ^+BF_4^-$(溶剂为MeCN,甲苯为共敏化剂)

用瞬态吸收光谱技术研究了上述反应的活性中间体。在乙腈溶液中光照TCNB和2-甲叉-1,1-二芳基环丙烷时,观察到相应的三亚甲基甲烷(TMM)型正离子基($TMM^{\ddagger}$,吸收极大值在500nm)和双基(TMM··,吸收极大值在351nm)的瞬态吸收,而用TCNB在二氯甲烷中进行照射时,只出现$TMM^{\ddagger}$在500nm处的吸收。照射$NMQ^+BF_4^-$与2-甲叉-1,1-二芳基基环丙烷的乙腈溶液时,也只见$TMM^{\ddagger}$的吸收带。这些结果表明,在乙腈溶液中,可发生$DCNB^{\overline{\cdot}}$与$TMM^{\ddagger}$之间的反向电子转移,产生部分双自由基中间体TMM··。而在二氯甲烷中,则不发生此种BET。在NMQ·与$TMM^{\ddagger}$间也不发生BET。进而研究了$TMM^{\ddagger}$的衰减过程。在用BP为共敏化剂,照射通氮除氧的DCA和2-甲叉-1,1-二芳基环丙烷的乙腈溶液时,500nm处的$TMM^{\ddagger}$的吸收可持续达数微秒之久,但在氧饱和溶液中则在200ns之内完全消失,同时在518nm出现一个可归之于过氧正离子基的新吸收带。由之经反向电子转移而得产物,反应机制如图6.79所示。

用DCA、TCNB或$NMQ^+BF_4^-$在乙腈溶液中敏化1,1-二(*p*-甲氧基苯基)-2-甲叉螺[2,2]戊烷的光氧化,则得4-环丙叉二氧杂环戊烷产物。用这些敏化剂敏化二芳基取代的环丙叉环丙烷的光氧化,也得到同样的产物[式(6-180)]。这两个反应物在对激发态敏



(6-180)

化剂进行电子转移后,得到同样的三亚甲基甲烷型正离子基,后者与基态氧复合而得到过氧正离子基,再经反向电子转移而得产物(图6.79)。实际上,在上述敏化剂存在时,在除氧的溶液中进行光照以激发敏化剂时,这两个反应物可以通过共同的正离子基中间体$TMM^{\ddagger}$而互相转变。

也用激光闪光光解(LFP)技术研究了这些反应的中间体。与上述2-甲叉-1,1-二芳

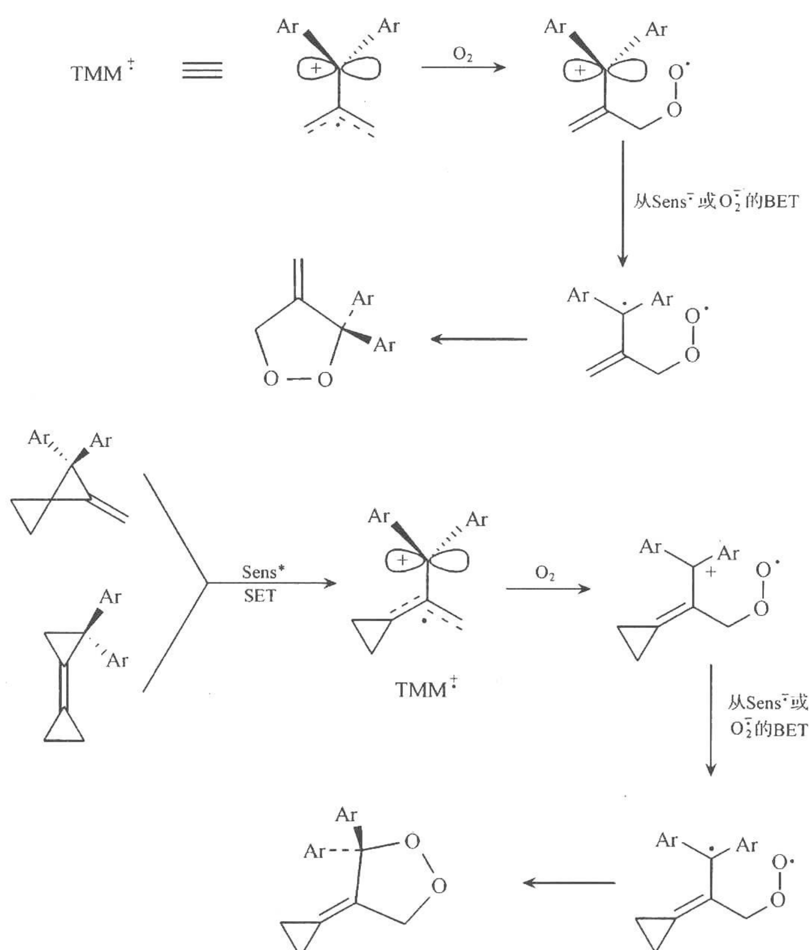
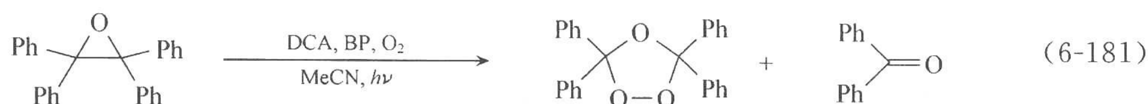


图 6.79　TMM 正离子自由基的氧化反应

基环丙烷的反应相似，在 1,1-二(*p*-甲氧基苯基)-2-甲叉螺[2,2]戊烷或环丙叉环丙烷的乙腈溶液中光照敏化剂 TCNB 时，都可以看到 TMM$^{+\cdot}$ 和双自由基 TMM·· 的瞬态吸收，吸收极大值分别约为 500nm 和 350nm。而在二氯甲烷溶剂中，则只见 TMM$^{+\cdot}$ 在约 500nm 的吸收。同样，以 $NMQ^+BF_4^-$ 为敏化剂时，在含此二反应物的乙腈溶液中，也只出现 TMM$^{+\cdot}$ 的吸收[289]。

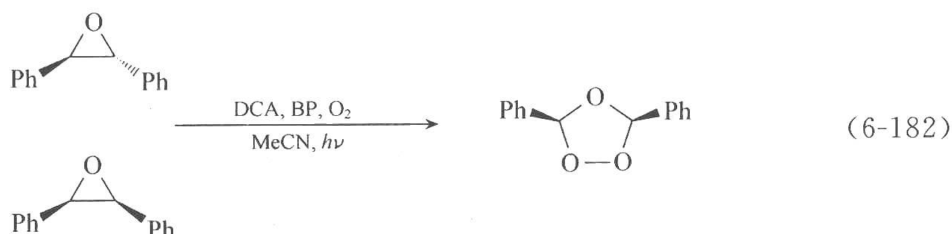
(3) 环氧乙烷和氮杂环丙烷衍生物。一些对单重态氧为惰性的环氧乙烷衍生物可被 DCA 敏化而发生光氧化[293～295]。

四苯基环氧乙烷的氧化电位大于 2V(SCE)。它与^{1}DCA* 进行电子转移的 ΔG_{ET}已为正值，因此，它在乙腈溶液中并不显著猝灭 DCA 的荧光。与此相应，用 DCA(9×10^{-4}mol·L^{-1})为敏化剂时，四苯基环氧乙烷(8×10^{-3}mol·L^{-1})在乙腈溶液中的光氧化反应很慢。照射 40h，原料才能完全转化，得 64%的二氧杂环戊烷和 7%的二苯甲酮。但在加入低浓度的 BP(8×10^{-4}mol·L^{-1})为共敏化剂后，反应大大加速。在同样的条件下，只要光照 2h，反应即可完成，得 93%的二氧杂环戊烷和 3%的二苯甲酮[式(6-181)]。如果是用与反应物等浓度的 BP(8×10^{-3} mol·L^{-1})，则在照射 10min 后反应即可完成[293]。



(6-181)

用 BP 为共敏化剂也可以促进更为缺电子的 2,3-二苯基环氧乙烷的电子转移光氧化。反式 2,3-二苯基环氧乙烷的氧化电位约为 2.2V(SCE)，它与$^1DCA^*$的 ΔG_{ET} 为正值。它不猝灭 DCA 的荧光，但可在以 BP 为共敏化剂，DCA 为敏化剂时进行光氧化反应，而且从反式和顺式的 2,3-二苯基环氧乙烷都得到同一产物——顺式的 3,5-二苯基三氧杂环戊烷[式(6-182)]。



这些环氧乙烷的电子转移光氧化反应是在光氧化反应中用 BP 作为共敏化剂促进反应的最早的报道，也是用 BP 促进$^1DCA^*$与高氧化电位反应物之间的吸热电子转移反应的少数例子之一。

氧化电位小于 2V(SCE)的环氧乙烷衍生物，如顺式和反式的 2,3-二(1-萘基)环氧乙烷的光敏化不需共敏化剂，只需 DCA 的敏化即可进行。而且从顺式和反式的原料也都只得到顺式的三氧杂环戊烷产物[294]。

从上述反应事实，建议了图 6.80 的反应机制[294]。电子转移后生成的开环正离子基可经单键旋转达到最稳定的 *E*,*E*-构型，后者在与 $O_2^{\cdot-}$ 发生电子转移后，得到羰基叶立德(carbonyl ylide)，后者与单重态氧(由$^1DCA^*$和$^3DCA^*$与 O_2 的能量转移产生)进行立体专一性的协同[3+2]环加成而得产物。

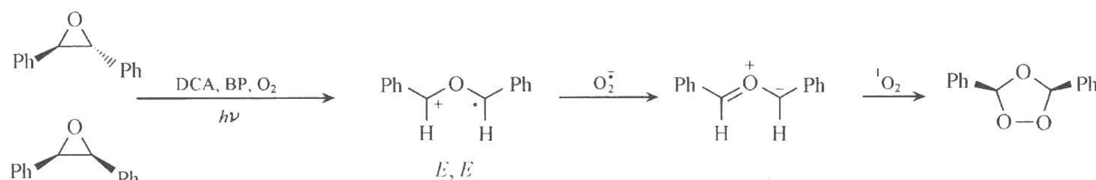
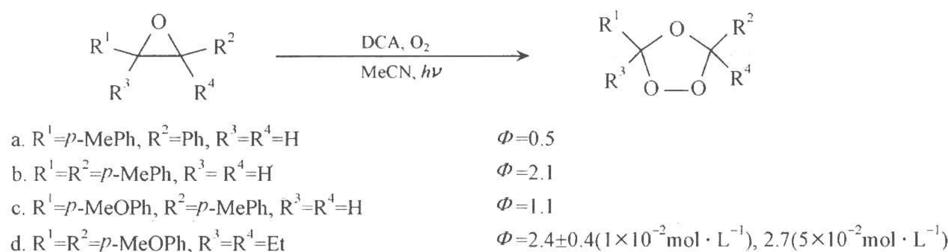


图 6.80　反应 6.181 的光敏氧化反应机制

但一些具有强给电子基的环氧乙烷的 DCA 敏化光氧化的量子产率(Φ)>1(图 6.81)，与上述机制不符[295]。在这些情况下，反应可能是经正离子基与基态氧的链式反应机制而进行的(图 6.82)。反应物 d 的量子产率随反应物浓度提高而加大，也支持这一链式机制。



a. R^1=*p*-MePh, R^2=Ph, R^3=R^4=H　　Φ=0.5

b. R^1=R^2=*p*-MePh, R^3=R^4=H　　Φ=2.1

c. R^1=*p*-MeOPh, R^2=*p*-MePh, R^3=R^4=H　　Φ=1.1

d. R^1=R^2=*p*-MeOPh, R^3=R^4=Et　　Φ=2.4±0.4($1\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$), 2.7($5\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$)

图 6.81　取代环氧乙烷敏氧化反应的量子产率

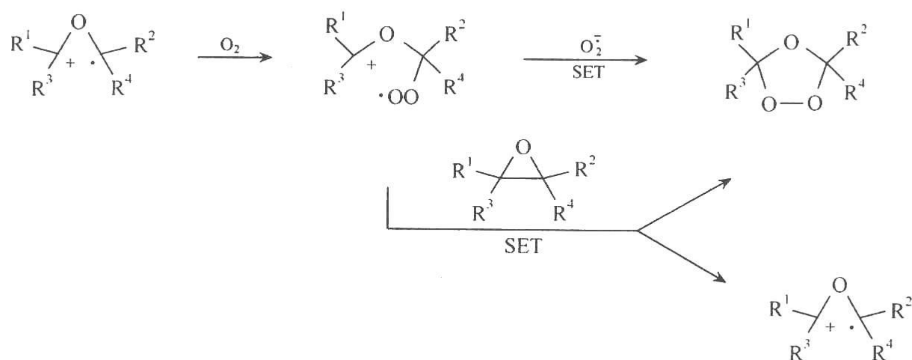
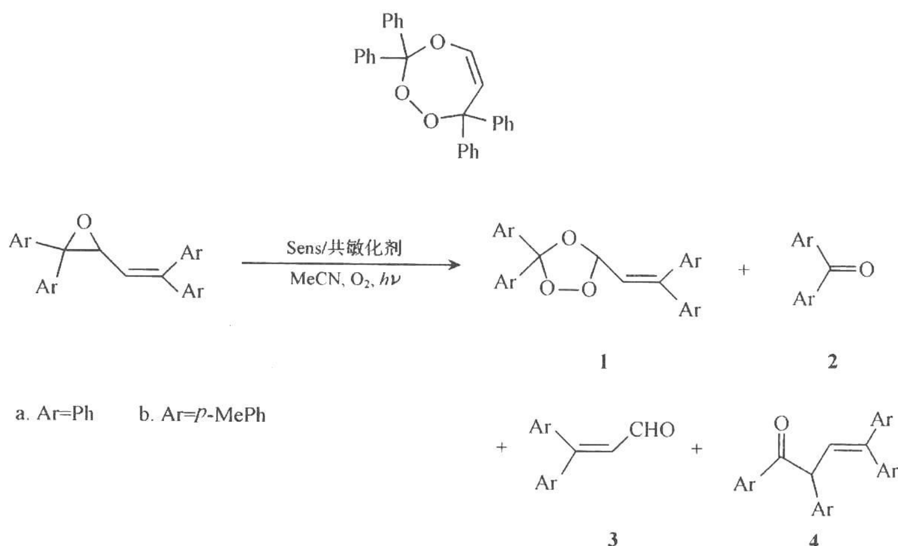


图 6.82　取代环氧乙烷敏氧化反应机制

乙烯基环氧乙烷在乙腈中的 DCA 敏化光氧化(以 BP 为共敏化剂)以高产量得到相应的乙烯基 1,2,4-三氧杂环戊烷产物(图 6.83)[296],而不是较早的工作中建议的 1,2,4-三氧杂环庚烯[297]。



反应物	敏化剂	照射时间/min	转化率/%	各产物的产率/%			
				1	2	3	4
a	DCA	420	59	37	18	6	0
a	DCA+BP	7	100	80	15	5	0
a	TNF	40	100	5	5	0	49
b	DCA	30	100	47	36	5	0
b	DCA+BP	5	100	52	24	6	0
b	TNF	50	100	17	25	0	9

注:TNF 为 2,4,7-三硝基芴酮。

图 6.83　乙烯基环氧乙烷衍生物的光敏氧化产物

反应按与图 6.82 相似的机制,经反应物的正离子基与基态氧反应的途径进行。

氮杂环丙烷衍生物的氧化电位较低,它们能有效猝灭 DCA 的荧光。它们的 DCA 敏化光氧化给出相应的二氧唑(1,2,4-dioxazolidine)[298,299]。产物的立体化学与氮原子上的取代基有很大关系(图 6.84)。N 上为氢原子时,从顺式和反式 2,3-二苯基氧杂环丙烷

都只得到顺式产物。但当N上取代基逐渐加大时，在顺式反应物的氧化中，反式产物出现并逐渐增加。当N上为t-Bu时，只得到反式产物(图6.84)。对反式反应物，也有类似情况。

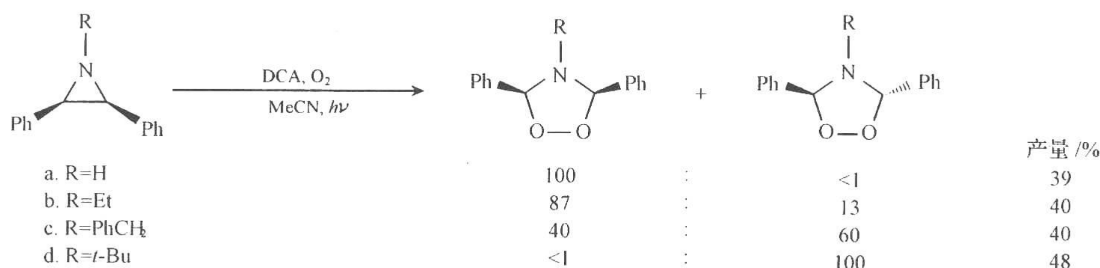


图6.84 氮杂环丙烷光敏氧化反应产物

这些反应也被认为是经反应物的正离子基与$O_2^{\cdot-}$进行电子转移后得到N-叶立德，后者再与$^1O_2$进行1,3-偶极环加成而进行的(图6.85)。取决于R基团的位阻，正离子基可取E,E或E,Z构型，因此可得到顺式和反式产物。

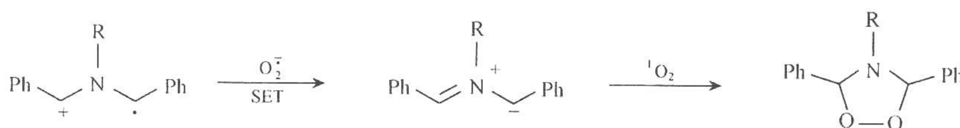


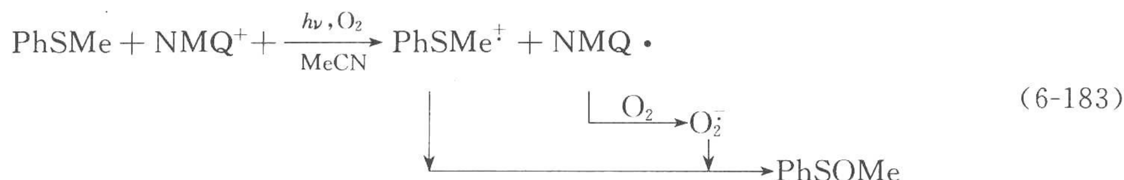
图6.85 氮杂环丙烷光敏氧化反应机制

(4) 硫醚和膦的电子转移光氧化

一些对$^1O_2$活性较低或不与$^1O_2$反应的硫醚可以通过电子转移反应实现氧化[300,301]。

PhSMe在用DCA或用$NMQBF_4$敏化时，可在乙腈溶液中发生电子转移光氧化。反应在低转化率进行时，都只得到亚砜为产物。在LFP实验中，用NMQ^+为敏化剂时，在除氧的溶液中可以记录到NMQ·在550nm处的瞬态吸收和$PhSMe^{\cdot+}$在520nm处的以及$(PhSMe)_2^{\cdot+}$在780nm处的吸收。而在氧饱和的溶液中，则因NMQ·迅速与O_2进行电子转移生成$O_2^{\cdot-}$[NMQ·的氧化电位为−0.85V(SCE)，可以还原O_2(还原电位为−0.87V)，乙腈溶液中，两者的SET的ΔG为−0.85−(−0.87)−0.06=−0.04eV]，因此只出现520nm和780nm两个吸收带。在以DCA为敏化剂时，加或不加BP为共敏化剂都可见520nm和780nm的$PhSMe^{\cdot+}$单体和二聚体$(PhSMe)_2^{\cdot+}$的吸收带，其中单体吸收带按二级反应动力学衰减。光氧化反应可为加入$O_2^{\cdot-}$和NMQ·的捕获剂对苯二醌(BQ)而完全猝灭。

NMQ^+的激发单重态(S_1态)的能量(E_s)为81.5kcal·mol^{-1}，而S_1态与T_1态的能量差可能略高于21kcal·mol^{-1}。实验上发现，NMQ^+的S_1态与T_1态都可以敏化$^1O_2$的产生，因此，$^1(NMQ^+)^*$产生$^1O_2$的极限量子产率为2。在照射NMQ^+的氧饱和乙腈溶液时，可经观察1270nm处的磷光而检测到$^1O_2$的产生。而$^1DCA^*$和$^3DCA^*$亦可有效敏化$^1O_2$的产生。但PhSMe本身对$^1O_2$是惰性的。因此，$^1O_2$对NMQ^+和DCA敏化的PhSMe的光氧化的贡献可以忽略。根据这些事实建议反应是经$PhSMe^{\cdot+}$与超氧负离子基($O_2^{\cdot-}$)的反应进行的[式(6-183)]。



(6-183)

Bu_2S 也可为 DCA 和 NMQ^+ 敏化而进行光氧化。但在 LFP 实验中，在 DCA 和 Bu_2S 的乙腈溶液中激发 DCA，并未观测到 Bu_2S 的正离子基的吸收。DCA 敏化的 Bu_2S 的光氧化不为外加 BQ 而猝灭。同时，反应速度随 Bu_2S 的浓度升高而降低(Bu_2S 对 $^1DCA^*$ 的竞争猝灭减少了 O_2 对 $^1DCA^*$ 的能量转移猝灭)，这些都表明，Bu_2S 的 DCA 敏化光氧化是单重态氧反应。但在 NMQ^+-Bu_2S 的除氧的乙腈溶液中，LFP 实验中检测到 NMQ· 在 550nm 处和 $(Bu_2S)_2^{+\cdot}$ 在约 510nm 的吸收。同时，NMQ^+ 敏化的 Bu_2S 的光氧化可为外加 BQ 完全猝灭。这些都表明，与 DCA 敏化时不同，NMQ^+ 敏化的 Bu_2S 的光氧化是按电子转移机制进行的。

在硫醚的 $^1O_2$ 反应中，一般认为以亲核性的过氧亚砜(persulfoxide)为中间体。它经分子内质子转移生成氢过氧硫叶立德中间体，后者可转化为砜，亦可被第二分子硫醚捕获而生成两分子的亚砜。因此，在硫醚的单重态氧反应中，同时有砜和亚砜产物生成。在脂族硫醚的光氧化反应中，检验过氧亚砜中间体存在的一个方法就是在脂族硫醚的 $^1O_2$ 反应中，加入一些二苯基亚砜(Ph_2SO)来捕获过氧亚砜中间体。Ph_2SO 本身对 $^1O_2$ 是惰性的，它只有与过氧亚砜反应才能氧化为砜。因此加入 Ph_2SO 后，它被氧化为砜可表明过氧亚砜中间体的存在。应注意由于过氧亚砜中间体的亲核性，它可以被亚砜捕获，但不被硫醚捕获。用这一方法研究了上述 DCA 和 NMQ^+ 敏化的 Bu_2S 和 PhSMe 的光氧化反应的中间体。在 DCA 敏化的 Bu_2S 的光氧化中，发现加入的 Ph_2SO 确能被氧化为砜。这进一步表明反应是按 $^1O_2$ 机制进行的，并涉及过氧亚砜中间体。但在 NMQ^+ 敏化的 Bu_2S 的光氧化和 DCA 以及 NMQ^+ 敏化的 PhSMe 的光氧化中，加入 Ph_2SO 后，并不发生 Ph_2SO 的共氧化。同时，在 DCA 敏化的 Bu_2S 的光氧化中，如果加入 BP 为共敏化剂以促进 SET 反应，则再加入 Ph_2SO 后，发现它不再被氧化为砜。因此，在这些按电子转移机制进行的光氧化中，似不涉及亲核性的过氧中间体。目前建议的硫醚电子转移光氧化反应的中间体为硫二氧杂环丙烷(thiadioxirane)，建议的反应机制见图 6.86。

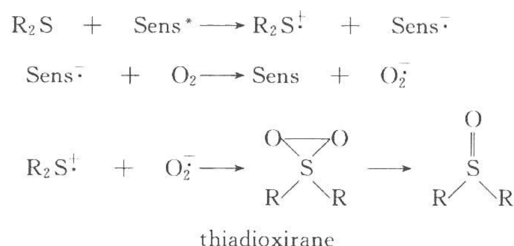


图 6.86　硫谜单电子转移光敏氧化反应机制

三芳基膦的电子转移光氧化反应已用 DCA[302]、$AcrH^+$ 和 Acr-Mes^+ 为敏化剂研究过[303]。DCA 可在乙腈中敏化三芳基膦的光氧化，以定量产率给出三苯膦氧化物为产物。在乙腈溶液中的 LFP 实验中，观测到 $Ph_3P^{+\cdot}$ 在 520nm 处的瞬态吸收。这一吸收在有氧时衰减速度加快，且衰减呈一级动力学。虽然 $^1O_2$ 可与一些苯基邻位有给电子基团的三芳基膦[如三(邻-甲氧基苯基)膦]反应而得相当多的二芳基磷酸酯[$Ar_2P(O)OAr$]，但在

三苯膦的 DCA 敏化光氧化中,完全没有二苯基磷酸酯产物。此外,体系中 $O_2^{\cdot-}$ 的浓度应远小于 DCA 的初始浓度($5\times10^{-5}\,mol\cdot L^{-1}$),即使 $O_2^{\cdot-}$ 与 $Ph_3P^{\cdot+}$ 以扩散控制速度反应,反应速度也应远小于 $10^5\,s^{-1}$,而实测的一级速度常数为 $10^5\sim10^6\,s^{-1}$。从以上结果,建议反应经 Ph_3P 的正离子基与基态氧的反应进行(图 6.87)。

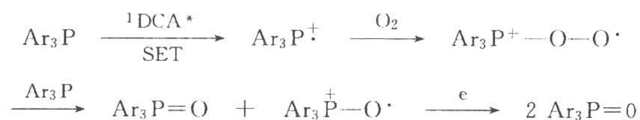


图 6.87　三苯基膦单电子转移光敏氧化反应机制

氧捕获 $Ph_3P^{\cdot+}$ 而生成的过氧正离子基与另一分子三芳基膦进行反应而得一分子产物和一分子三芳基膦氧化物的正离子基。后者与 $O_2^{\cdot-}$ 进行电子转移后得另一分子产物。

在 $AcrH^{\cdot+}$ 敏化的三苯基膦的氧化中,因 AcrH・与 O_2 的 SET 是吸热反应($\Delta G_{ET}>0$),因此反应体系中不产生 $O_2^{\cdot-}$。反应是经基态氧反应进行的。而 Acr^-Mes^+ 敏化的三苯基膦的光氧化则被建议经 O_2 与 $O_2^{\cdot-}$ 的混合途径进行。

6.5　分子筛以及某些超分子体系中的光氧化反应

6.5.1　分子筛中的光氧化反应[211, 304~308]

分子筛是具有多孔微晶结构的硅酸铝盐,取决于制备方法而具有不同的三维结构。每种分子筛的晶格内具有重复排列的空腔和通道结构。分子筛的硅铝酸骨架带负电荷,因此需要有金属离子(如 Na^+ 等)中和电荷。这些金属离子处于内腔中,容易与溶液中的其他正离子进行交换。分子筛中的部分金属离子被带正电荷的染料[如亚甲蓝、硫堇(thionin)等]部分交换后,即可用做光敏氧化反应的微反应器。

烯烃的单重态氧反应在分子筛中与在溶液中进行时,常表现出不同的区域选择性和立体选择性。这些差别目前常用分子筛内腔中金属离子与烯烃 π 键间的相互作用,以及金属离子与 perepoxide 中间体中氧负离子之间的相互作用造成的对反应部位的立体引导来加以解释。但这些解释基本上是对不同的个例所做的,缺乏普遍适用性。至今尚无统一的和广泛接受的理论模式可以预测和解释分子筛中各种不同的反应。

例如,在反应的区域选择性上,发现在分子筛中,顺位效应作用不如溶液中明显,而夺氢的 Markovnikov 导向效应变得显著。因此,反应中主要生成第二氢过氧化物。这些趋势可以从图 6.88[309] 和图 6.89[310] 的溶液分子筛中不同的产物分布的数据中看出。

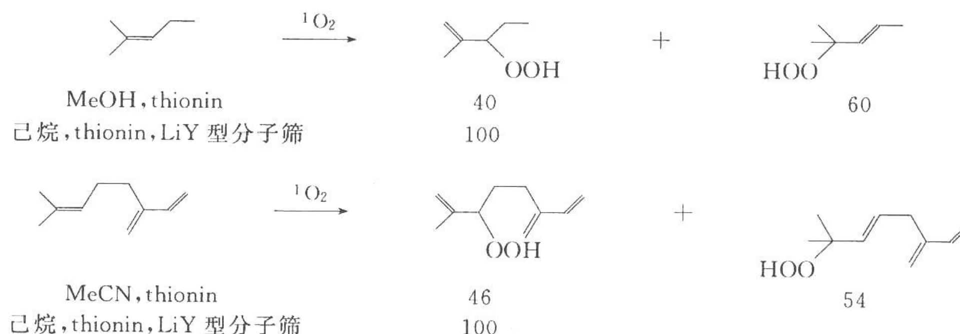


图 6.88　LiY 分子筛中 2-甲基戊烯-2 和 3-乙烯基-7-甲基-辛二烯-1,6 与单重态氧的反应产物分布

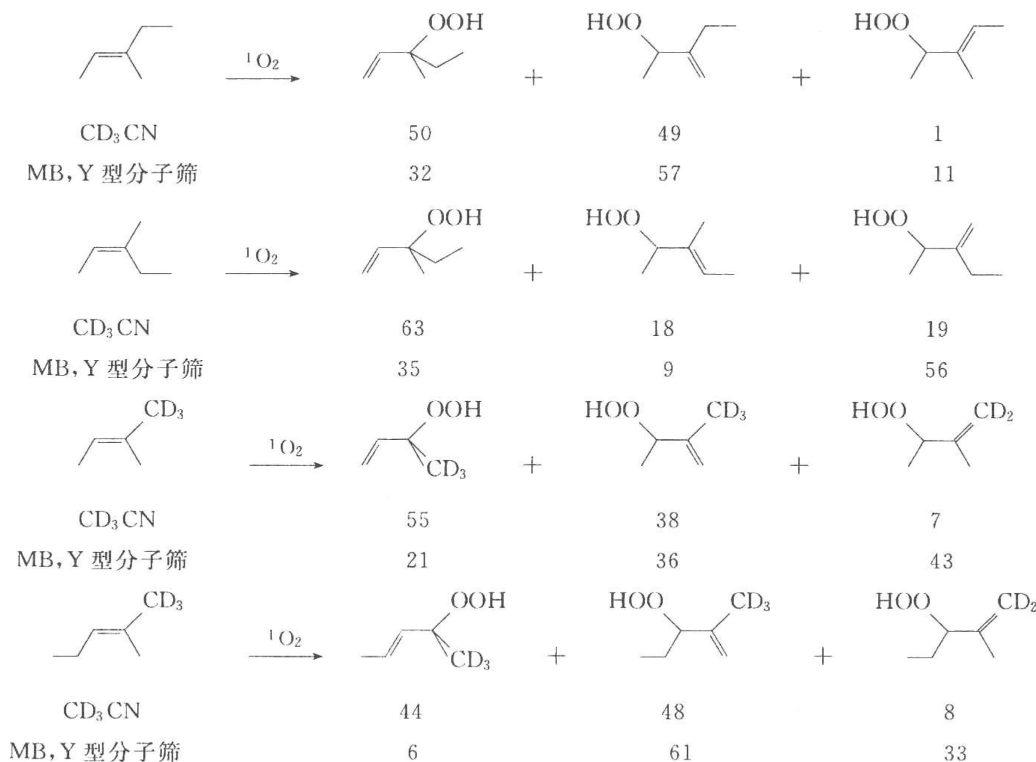


图 6.89　溶液中分子筛中光敏氧化反应产物的分配比例

这可以用钠离子与烯烃 π 键和进攻氧分子之间的相互作用来解释(图 6.90)[210]。

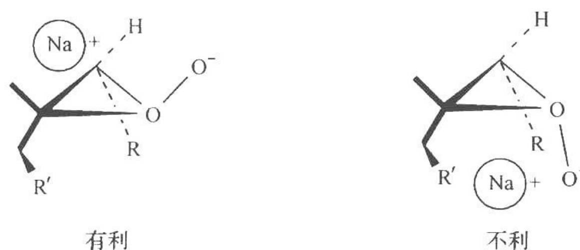


图 6.90　烯烃 π-键与钠离子和进攻氧分子之间的相互作用

但如果反应物分子中还有其他可与金属离子相互作用的基团,如含氧基团等时,又还需考虑这些可能的相互作用。同时,分子筛中空腔的大小对反应物分子-氧-金属离子在空腔中的相互配置也有影响。这些都可对反应的区域选择性造成复杂的影响。

分子筛中光氧化反应的一个应用是当体系中的敏化剂能同时敏化电子转移光氧化反应和单重态氧反应时,可通过选择分子筛空腔的大小,把分子体积较大的敏化剂隔离于空腔之外的主体溶液中,而反应物则留于空腔之内。由于电子转移反应需要敏化剂与反应物的直接接触,而单重态氧反应中敏化剂可在溶液中敏化$^1O_2$ 的产生,后者可扩散进入分子筛的内腔进行反应,因此,在这样的把分子筛悬浮于溶剂中的反应体系中,只能发生$^1O_2$ 反应,而不能发生电子转移光氧化[311,312]。

例如,9,10-二氰蒽(DCA)既是电子转移敏化剂,又是单重态氧敏化剂。竹红菌甲素(hypocrellin A,HA)是单重态氧敏化剂,但对氧化电位较低的烯烃,也可以是电子转移敏化剂。在用异辛烷或季戊四醇三甲醚(pentaerythritol trimethyl ether,PTE)为溶剂,用

DCA 或 HA 为敏化剂进行 1,4-二苯基-1,3-丁二烯的光敏氧化反应时,由于敏化剂与反应物和氧均处于扩散和相互接触中,因此敏化剂与烯烃间的电子转移过程和敏化剂与氧的能量转移过程同时发生,得到通过两种反应途径生成的产物[式(6-184)]。而当把吸附了烯烃的 pentasil 型 ZSM-5 分子筛悬浮于溶解有敏化剂和氧的异辛烷或 PTE 溶剂中并光照时,由于敏化剂分子较大,不能进入分子筛的空腔,与空腔内的烯烃无接触,而溶液中由于能量转移生成的 $^1O_2$ 有足够长的寿命扩散至空腔内,与烯烃发生反应。因此,只得到单重态氧反应的产物[式(6-184)和图 6.91]。同时,选用这些分子体积较大的溶剂,也可以防止在反应中它们进入空腔把反应物溶出。

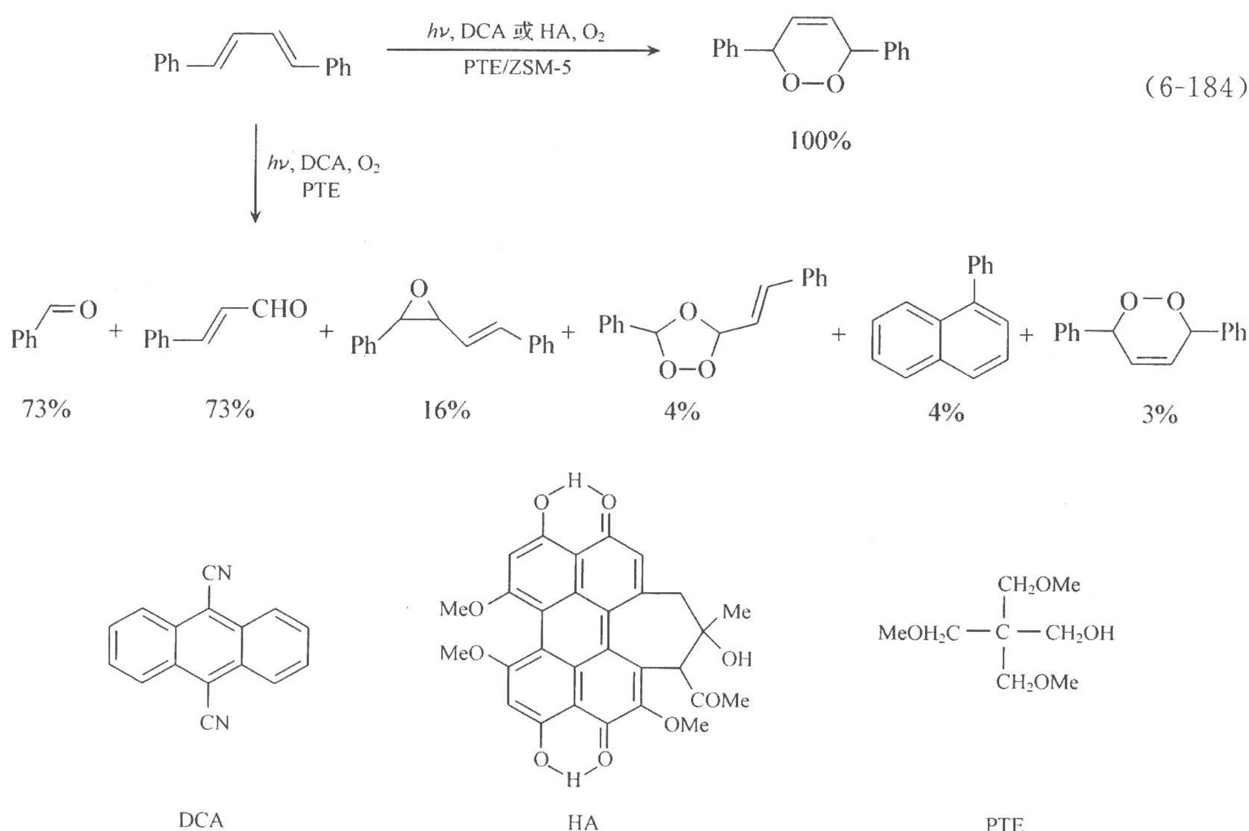
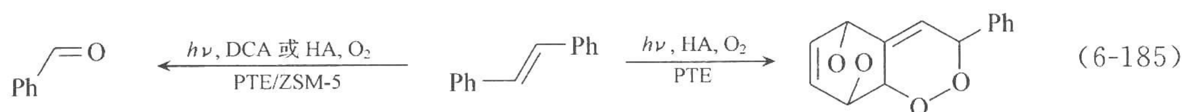


图 6.91　反应 6.183 分子筛中光敏氧化反应模式

式(6-184)中,只有内过氧化物是 1,4-二苯基-1,3-丁二烯的单重态氧反应产物,而其他产物都是经电子转移机制生成的。

1,2-二苯乙烯在溶液中和 ZSM-5 分子筛中的光氧化反应得到类似结果[式(6-185)],以 HA 为敏化剂在 PTE 溶液中反应时,只能得到单重态氧反应的产物双内过氧化物。这里由于 1,2-二苯乙烯氧化电位比上述 1,4-二苯基-1,3-丁二烯要高,HA 已不能作为电子转移的敏化剂。而在溶液中以 DCA 为敏化剂时,则完全得到电子转移光氧化的产物苯甲醛,联苯酰和 2,3-二苯基环氧乙烷等。在分子筛中进行反应时,以 DCA 或 HA 敏化

时，则都只得到苯甲醛为产物。它可能是由单重态氧与二苯乙烯生成的二氧杂环丁烷分解而得的。在分子筛中未发现双内过氧化物，可能是因为分子筛的空腔不够大，因此体积较大的双内过氧化物未能生成。



(6-185)

6.5.2 其他超分子体系中的光氧化反应

除了分子筛外，也已应用其他一些超分子体系，如 Nafion 树脂[313]以及胶束(micelle)和微乳胶[314,315]等作为微反应器，创造非均相的反应介质进行光氧化反应，以影响反应的活性和选择性。

Nafion 作为全氟磺酸树脂，在水中溶胀后，磺酸根和正离子簇集在一起而形成类似于反向胶束的结构：外层为全氟骨架包围，其含水内腔直径在 40Å 左右，可以容纳高浓度的有机分子。当把烯烃和敏化剂(DCA)分置于 Nafion 和有机相时，光照时不能发生电子转移过程，因此杜绝了电子转移光氧化；而被 DCA 敏化产生的单重态氧可以扩散进入 Nafion 的簇状内腔内与烯烃反应。但当把烯烃和 DCA 均负载于 Nafion 时，则在有机溶剂中溶胀后，两者可以在同一腔内接触，在光照时可同时发生 $^1O_2$ 反应和电子转移光氧化反应。

在把只负载有 1,4-二苯基-1,3-丁二烯(DPB)的 Nafion 溶胀于溶有 DCA 和氧的二氯甲烷溶液时，光照只得到单重态氧反应的产物内过氧化物。而在把同时负载有 DCA 和 DPB 的 Nafion 溶胀于二氯甲烷而光照时，则只得到电子转移光氧化的产物苯甲醛、肉桂醛和乙烯基环氧乙烷等(图 6.92)[313]。

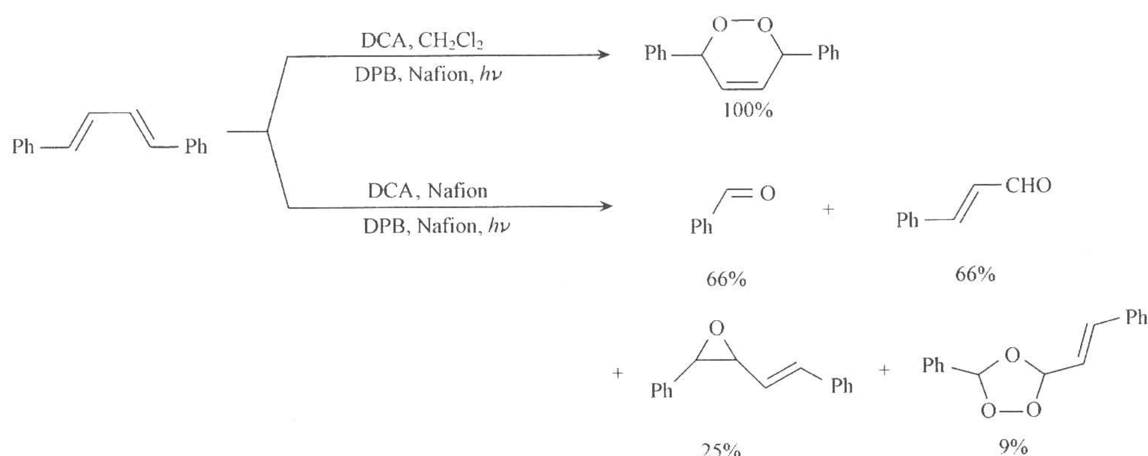


图 6.92　树脂中 1,4-二苯基丁二烯光敏氧化反应产物

在微乳胶中的光氧化反应也可达到上述分隔敏化剂与反应物的目的[314,315]。把反应物和敏化剂 DCA 分别置于两组微乳中，然后把两种微乳液加以混合而光照，可以避免电子转移光氧化的发生。而把敏化剂与烯烃置于同一微孔液中，则电子转移光氧化可以进行。用两种方式进行的 1,4-二苯基-1,3-丁二烯的光氧化反应的结果如图 6.93 所示。

在 DCA 与 DPB 分处于不同微乳中时，单重态氧扩散而与 DPA 反应。产物苯甲醛与

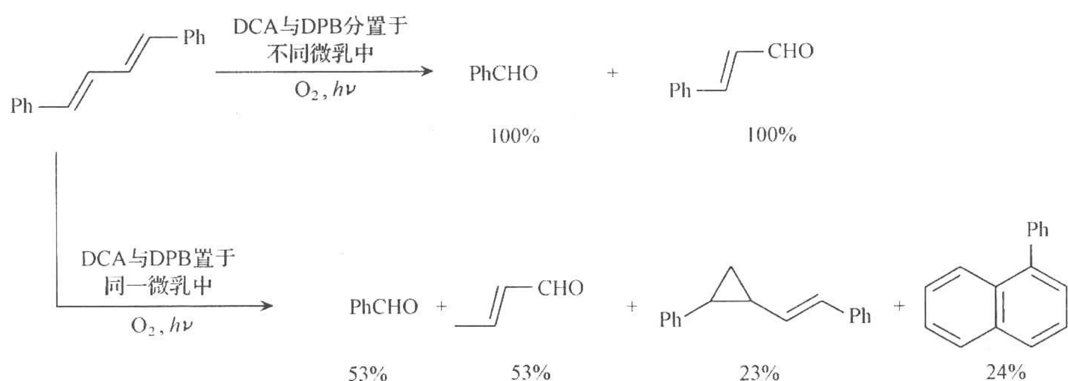


图 6.93 微乳胶中 1,4-二苯基丁二烯光敏氧化反应产物

肉桂醛都是由氧杂环丁烷初级产物分解而得的。这里与前述分子筛和 Nafion 中不同，未得内过氧化物。这可能是因为反应物 DPB 在微乳的双层膜的有序环境中不易进行构型转变而从稳定的全反式构型转变为与$^1O_2$ 进行协同的[4+2]反应的 s-*cis*-构型。

α-蒎烯(PE)在按这两种方式进行光氧化反应时得到类似结果[315]。在 DCA 和 α-蒎烯分处于不同微乳时光照，产物用亚硫酸氢钠还原后，只得到 ene 反应产物。而在 DCA 与 PE 处于同一微乳的双层结构中时，发生电子转移光氧化反应得到非 ene 产物(图 6.94)。

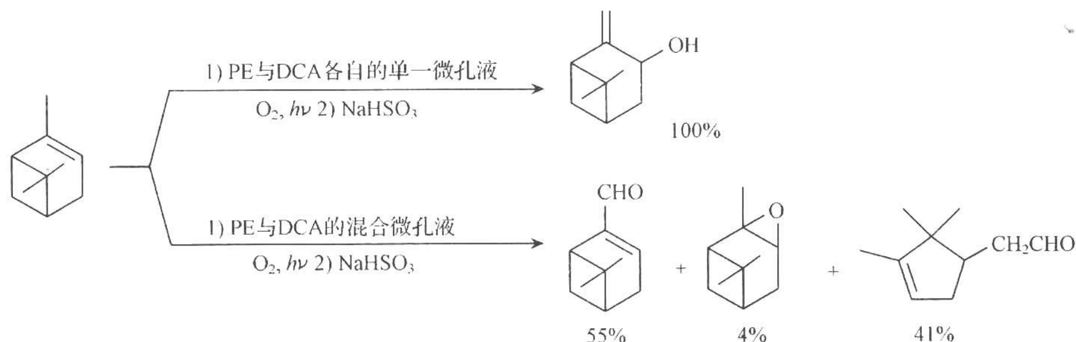


图 6.94 α-蒎烯不同乳胶条件下的反应产物比较

在水溶液中应用由两个深穴状配体 octa acid(OA)复合而构成胶囊状结构的疏水内腔作为微反应器，以控制单重态氧反应中的区域选择性最近已有报道[316]。每个囊(约 10Å×20Å)中可以容纳一个敏化剂 4,4′-二甲基联苯酰(DMB)分子(DMB@OA_2)，但能容纳两个反应物 1-甲基环己烯(MC)分子(MC_2@OA_2)，也可以把琥红(RB)分子容纳在囊中(RB@OA_2)。^{1}HNMR 测量表明，MC 通过甲基上的氢原子与囊内壁的苯环之间的 C-H…π 相互作用而锚接于囊内腔的顶端。因此甲基氢因受苯环的屏蔽而使化学位移向高场移动了 4.3ppm。这种超分子相互作用固定了 MC 在囊中的位置，使 MC 的甲基氢不容易被$^1O_2$ 接近。把等体积的 DMB@OA_2($5mmol \cdot L^{-1}$)缓冲液和 MC_2@OA_2($1mmol \cdot L^{-1}$)缓冲液混合后照射，在 DMB@OA_2 囊中生成的单重态氧从两个 OA 的隙缝中逸出后可扩散至溶液中并进入 MC_2@OA_2，与 MC 进行反应，结果只得到在 C3 上夺氢的 ene 产物，而没有在甲基上夺氢的产物生成(图 6.95 和图 6.96)。相反，用琥红(RB)为敏化剂，在乙腈溶液中进行常规的光氧化反应时，得到的产物中，由甲基上夺氢的产物最多。

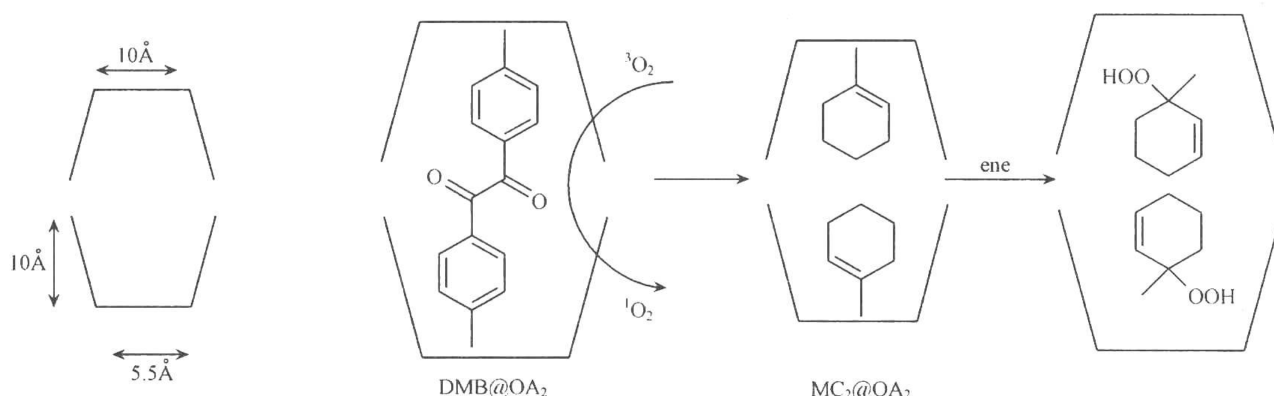


图 6.95　胶囊中光敏氧化反应产物及其机制

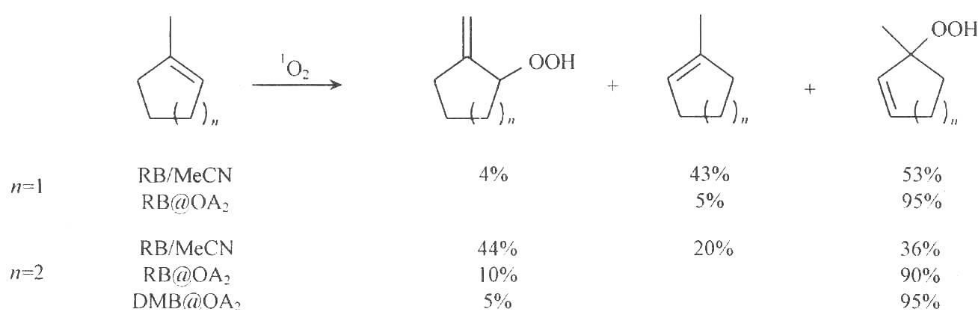


图 6.96　环烯光敏氧化反应产物及其比例

6.6　与单重态氧反应有关的化学发光现象

化学发光(chemiluminescence,CL)是通过热反应而产生电子激发态物种,并由之发出辐射的现象[317]。这一过程把化学能转变为光能。在目前已知的化学发光体系中,由各种过氧化物和氢过氧化物的分解而发光的体系占了大多数,其中与单重态氧反应有关的化学发光现象有两种。一种是通过一些过氧化物的热化学反应可以产生单重态氧,而它可经自旋禁阻的 T_1-S_0 辐射过程发光。这些过氧化物的暗反应是产生单重态氧的主要方法之一,而在这些反应体系中检测单重态氧在 1270nm 的发光实际上也是证实单重态氧反应机制的手段之一[318]。另一种是在单重态氧反应中生成的产物二氧杂环丁烷,在进行热分解时可以产生一部分激发态碎片分子,它们可以发出荧光或者磷光。这后一种化学发光不仅在机制上很有研究意义,而且也是目前已知的最重要的化学发光体系之一,并已在化学和生物体系的分析检测技术中得到越来越多的应用[319~322]。

6.6.1　过氧化物反应中产生的单重态氧的化学发光

很多有机和无机过氧化物在分解或与其他化合物反应时会产生 $^1\Sigma_g^+$ 和 $^1\Delta g$ 两种单重态氧。前者的磷光发射的 0-0 带,即从 $^1\Sigma_g^+$ 的振动基态向 $^3\Sigma_g^-$ 的振动基态跃迁的发射波长为 762nm,但因 $^1\Sigma_g^+ O_2$ 的寿命很短,这一发射较难观测,因而实用上意义不大。通常我们所说的单重态氧的发光是指单体的 $^1\Delta gO_2$ 向基态 $^3\Sigma_g^-$ 态 O_2 的 0-0 带发射,波长为 1270nm,在红外区。

目前已具有的测量$^1O_2$ 的这一红外发光(IR-CL)的灵敏的光谱技术,已成为在化学体系和生物体系中定性和定量测量$^1O_2$ 存在的最方便的方法。通过检测$^1O_2$ 的 IR-CL 随时间的变化,还可以测定不同化合物对$^1O_2$ 的猝灭速度常数和进行$^1O_2$ 反应的动力学研究。

以下将对产生$^1O_2$CL 的过氧化物反应体系加以介绍。

有很多过氧化物反应体系可以用来产生单重态氧[318]。其中一部分已经在前面产生单重态氧的化学方法一节(6.3.2 节)中讨论过。如 H_2O_2-NaClO 体系、H_2O_2-MoO_4^{2-} 体系、膦的臭氧化物、氢三氧化物和烃基四氧化物的热解反应等。此外,芳烃与单重态氧反应中生成的内过氧化物热解也可产生单重态氧。表 6.10 中给出了上述一些体系产生单重态氧的产率以及测定这些产率时使用的溶剂。测定过氧化物分解时产生$^1O_2$ 的量子产率,可以用定量测量$^1O_2$ 在 1270nm 的发光强度,并与量子产率已知的标准体系比较来进行,也可以用化学捕获法进行,即用测定典型的单重态氧捕获剂与$^1O_2$ 反应的产物产量进行。在有机溶剂中常用的$^1O_2$ 捕获剂有:9,10-二甲基蒽、四环酮(tetracyclone)、红荧烯(rubrene)、四苯基环戊二烯酮和 9,10-二苯基蒽。而在水中则可使用 2,5-二甲基呋喃、红荧烯-2,3,8,9-四羧酸(rubrene-2,3,8,9-tetracarboxylate)的四钠盐,蒽-9,10-二乙基磺酸钠等。

表 6.10 过氧化氢体系形成单重态氧的产率

过氧化物体系	$^1O_2$ 产量/%	溶剂
H_2O_2-NaClO	100	水[a]
H_2O_2-MoO_4^{2-}	100	水[b]
Me O O Me 热解	76	1,4-二氧六环[c]
Ph Me O O Ph Me 热解	92	1,4-二氧六环[c]
Ph Me O O Ph Me 热解	52 73	1,4-二氧六环[c] 氯苯
$(PhO)_3PO_3$ 热解	100	二氯甲烷[d]

a. 文献[84];b. 文献[86,87];c. 文献[99];d. 文献[71]。

6.6.2 产生化学发光的能量要求

目前还没有预测化学发光强度的普遍理论,但在热化学反应中产生激发态物种显然必须满足一定的能量条件。图 6.97 是经化学反应产生激发单重态和激发三重态产物的能量图(不只适用于产生单重态氧,也适用于产生其他激发态物种的过程)。显然,反应热与活化焓之和($\Delta H_r+\Delta H^{\neq}$)必须大于或至少等于产物(单重态或三重态)的激发能。由于$^1O_2$ 的激发能仅为 22.5kcal · mol^{-1},这个要求较易达到。实际上,即使反应的能量与图中不同,是吸热反应(ΔH_r 为正值),只要反应的活化能足够高,能够达到$^1O_2$ 的能量,仍

能产生$^1O_2$的化学发光。

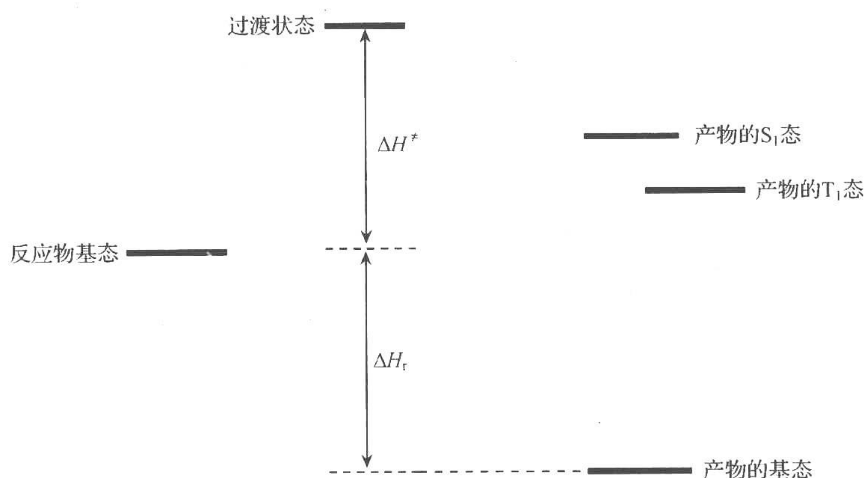


图 6.97 化学发光的能量图

6.6.3 二氧杂环丁烷体系的化学发光[125~127, 130, 319~321]

1. 二氧杂环丁烷的直接热解

二氧杂环丁烷由于其 C—C—O 键角和与过氧键有关的两面角(COOC)都与非环体系(如 H_2O_2)中的正常值有很大差异,具有很大张力,是一个高能分子,分解时放出大量能量,一般为 69~90kcal · mol^{-1}。分解反应的活化能为 20~30kcal · mol^{-1}(与图 6.97 情况相似)。分解产物是两个羰基化合物。由于 $\Delta H_r + \Delta H^{\neq}$ 很高(约 90~120kcal · mol^{-1}),足以使其中一个羰基化合物被化学激发(chemiexcitation)而在其激发态生成[式(6-186)]。但一般的简单二氧杂环丁烷分子热解时产生的激发态羰基化合物主要是三重态的,只有少量 S_1 态生成[319~321]。例如,对一些 3,4-位碳原子上有烷基取代的二氧杂环丁烷,热分解时产生的激发态羰基化合物的三重态与单重态的量子产率分别为 10^{-1}~10^{-3}和 10^{-3}~10^{-6}数量级,因此很少能发出高强度的光(磷光是自旋禁阻过程,一般较弱)。除了激发态羰基化合物本身可以微弱发光外,它们也可以经能量转移使周围存在的其他分子包括基态氧分子激发而发光。



(6-186)

2. 化学引发的电子交换发光[130, 322,323]

后来发现,虽然过氧化联苯二甲酰(diphenoyl peroxide,DP)在热解时得到苯并香豆素和一些聚合物,而几乎没有化学发光,但外加一些荧光分子(如红荧烯等)却可以催化其发光。此时 DP 的热解只得到苯并香豆素和 CO_2,并以约 10%的量子产率使外加的荧光分子发出较强的光。进而发现,这些外加荧光分子发光的强度与其作为电子体的能力成正比。为了解释这些现象,提出了化学引发的电子交换发光(chemically induced electron exchange luminescence,CIEEL)机制,即在热解过程中,发生了 DP 与作为电子给体

(electron donor,ED)的红荧烯等荧光分子之间的电子转移(SET),产生自由基离子对。DP的负离子自由基在脱去CO_2后得到苯并香豆素的负离子基,它向红荧烯等ED的正离子基进行反向电子转移(back electron transfer,BET),生成基态的苯并香豆素和激发单重态的ED,后者发出荧光(图6.98)。在二甲基二氧杂环丁酮以及叔丁基二氧杂环丁酮的化学发光中也发现有与CIEEL机制一致的现象,即外加的富电子荧光分子通过与二氧杂环丁酮的分子间电子转移(SET)而催化化学发光。对一些本身只是较弱的电子受体的二氧杂环丁烷,外加电子给体荧光分子并不能有效催化其化学发光,因此对上述通过电子转移-反向电子转移(SET-BET)的机制(图6.98)提出了一些修正,即CIEEP不必涉及电子给体与受体之间的完全的电子转移(即SET-BET过程),而可以通过生成具有电荷转移(charge transfer,CT)性质的过渡状态(TS)直接生成激发态的ED分子,即经CT直接机制进行。图6.99和图6.100分别表示了CIEEL体系的SET-BET和协同机制。

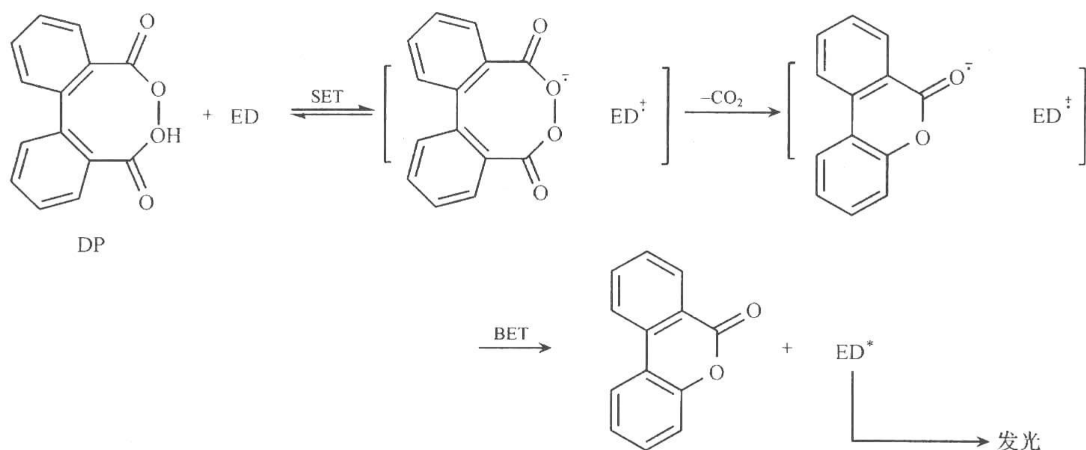


图6.98 DP在红荧烯存在下的发光机理

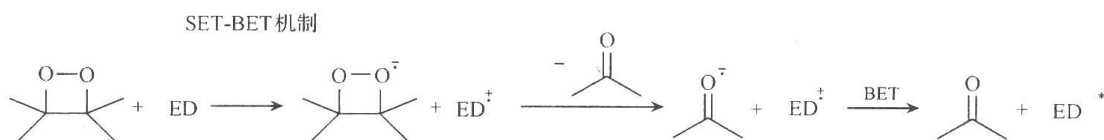


图6.99 1,1,2,2-四甲基环氧丁烷SET-BET化学发光机制

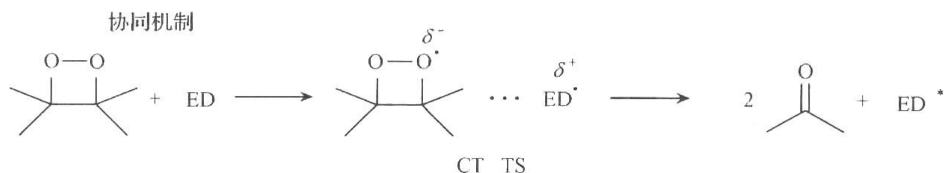


图6.100 化学引发的电子交换发光协同机制

如果在二氧杂环丁烷分子内存在有给电子基团,也能催化发光(图6.99)。反应经分子内电荷转移的过渡态(CT TS)直接分裂(协同机制)或经电子转移成为离子自由基对,再反向电子转移而分步裂解为两个碎片羰基分子(图6.101)。

对于CIEEL现象的上述两种可能机制,已经进行了一些实验(如溶剂黏度对CL效率的影响)和理论研究,但目前仍在讨论中[324]。实际上,取决于体系和反应条件的不同,可能存在以此二机制为极端情况的各种中间可能性。

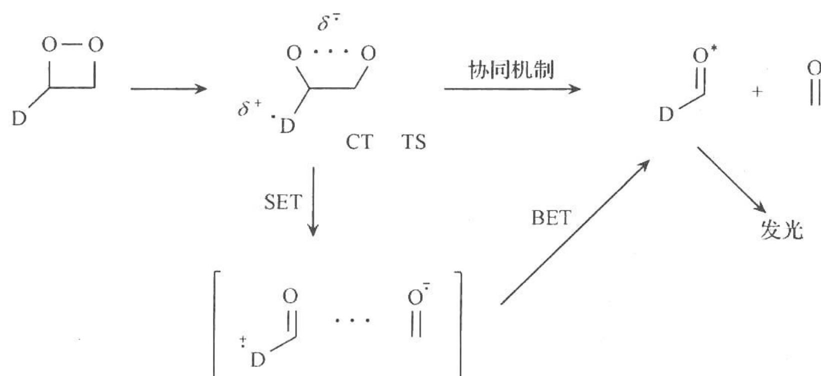


图 6.101　给电子取代二氧杂环丁烷协同机制与 SET-BET 机制

3. 分子内 CIEEL 体系

按照 CIEEL 的原理，不仅分子间的 SET 或 CT 可以促进 CL，而且在二氧杂环丁烷的分子内导入一个可作为电子给体的基团，也应能通过分子内 SET 或 CT 而增强 CL。按照这一思路，已设计和合成了百种以上的以二氧杂环丁烷为基础的分子内 CIEEL 体系，这些体系亦可称为电荷转移引发的 CL（charge transfer induced CL，CTICL）体系[130, 323]。在这些体系中，连接在二氧杂环丁烷环上的富电子基团可以是烷氧基、*N*,*N*-二甲氨基、RS 基，以及富电子芳基如酚基及其负离子（—PhOH、—PhO^-）、富电子杂芳基（如 *N*-甲基-3-吲哚基）等。有时这些基团既作为电子给体，又在分解后的激发态碎片中作为发射团的一部分（如芳基和杂芳基）。这方面目前研究最多、效果最好的是以酚氧负离子为电子给体的二氧杂环丁烷 CIEEL 体系。其中一些已在生物分析等方面获得了实际应用[325]。

在设计这类体系时，应考虑到能满足三个实用方面的要求：① 合成的化合物在酚氧基脱保护前应具有较好的稳定性，可在室温或稍低于室温（如－80℃）保存和操作；② 在对酚氧基脱保护后，化合物能以较高速度分解，并以较高的量子产率产生激发态碎片，且后者具有较高的荧光发射效率；③ 可以通过调节激发态碎片的结构改变发光的颜色。

为了保证化合物的热稳定性，一般先把酚氧基保护起来，如可把它转变为酯基、磷酸酯基或硅醚而加以保护（图 6.102）。其中作为磷酸酯而保护的方法在水溶液中很有用，

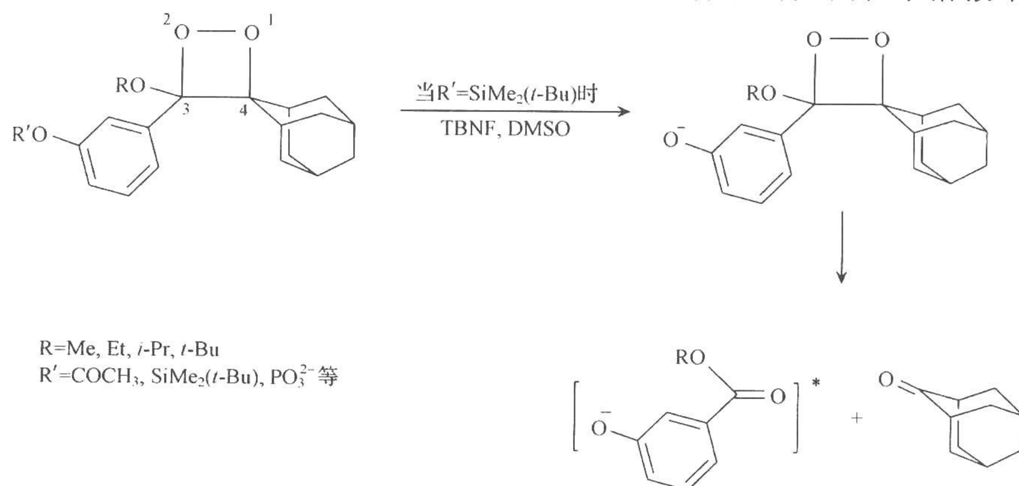


图 6.102　酚羟基保护的二氧杂环丁烷化学发光机制

使用时可用磷酸水解酶脱保护而释出酚氧负离子。在有机溶剂中，则可方便地使用硅烷基来作为保护基，使用时可用 F^- 来脱保护(常用的是在 DMSO 中用四丁基氟化铵作为脱保护剂)。除对酚氧基的保护外，还需考虑其他结构因素对二氧杂环丁烷的热稳定性的影响。满足上述要求的一些较早期的体系具有图 6.102 的典型结构，分子中各个部分在 CIEEL 体系中起不同的作用。

被保护的酚羟基部分是整个体系的开关。它的脱保护将开启 CIEEL 过程。而苯酚部分作为一个整体，在脱保护成为酚氧负离子后作为电子给体，向二氧杂环丁烷(电子受体)进行 SET 或 CT。同时，在分子裂解后，它又作为激发态碎片(3-羟基苯甲酸酯)中的发射团中的主要部分。改变芳基的结构，如增大共轭体系或用苯并杂芳基代替苯基，还可以调节 CL 的颜色。

烷氧基 RO 的存在，使裂解后的碎片具有芳香族羧酸酯的结构，从而使其具有(π-π^*)的 S_1 态。而 S_1(π-π^*)向 T 态的系间穿越(ISC)较慢，荧光量子产率较高。此外，氧杂环丁烷一般是由前体烯烃与单重态氧的[2+2]反应制备的，给电子的烷氧基的存在，使烯烃更为富电子，与 $^1O_2$ 的反应活性更高。

金刚基在分子中起稳定基团的作用，提高整个分子的热稳定性。金刚基稳定氧杂环丁烷的作用是由于 2-(2-金刚基叉)金刚烷[2-(2-adamantylidene) adamantane]的二氧杂环丁烷(图 6.103)，它是已知的较为稳定的二氧杂环丁烷之一，25℃时的半衰期达 20a。对造成这种稳定作用的原因尚无很深入的了解，但可能与金刚基上 4 个平伏键上的亚甲基 H 原子可防止处于轻微折摺构象的二氧环丁烷环(C—O—O—C 两面角为 21°)绕 C—C 键扭曲有关。在图 6.102 的结构中，除了金刚基以外，其他一些刚性的多环骨架如莰基等以及大位阻烃基(在 C4 上同时接两个 *t*-Bu 或 *i*-Pr)也可用作稳定基团。但大位阻烃基的稳定效果不如金刚基等刚性多环体系。这可能是由于它们可以绕 C—C 单键旋转，在一定程度上妨碍了 C3 上的与二氧环丁烷不共平面的苯环与 C4 上的烃基之间通过齿轮式嵌合而对四节环构象的固定作用。

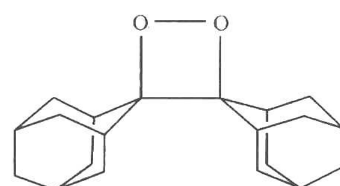


图 6.103　3,4-二金刚烷基二氧杂环丁烷

除了使用 C4 上的稳定基团之外，把二氧杂环丁烷置于双环结构中也提高其热稳定性，如图 6.104 所示。增加的碳环的环数对稳定作用有影响：五元环和七元环比六元环稳定作用高。这是因为用五、七元碳环增环的二氧杂环丁烷呈较为刚性的平面结构，能较好地抗拒分解时需要的环扭曲。而用 6 节碳环增环时，二氧环丁烷则已扭曲为折摺构象。如果把 5 节碳环改为四氢呋喃环，可以再显著提高稳定效果。如图 6.105 中的化合物，当 $X=CMe_2$，25℃时半衰期不到 3h，而 X=O 时则甚为稳定。

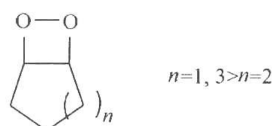


图 6.104　指环并二氧杂环丁烷

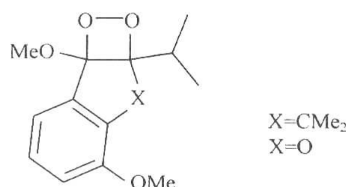


图 6.105　高稳定二氧杂环丁烷

在这些双环二氧杂环丁烷体系中，如果把 C3 上的甲氧基换成烃基，则此烃基越大，二氧环丁烷的稳定性越高：*t*-Bu＞*i*-Pr＞Et＞Me，可由图 6.106 中的化合物的半衰期（$t_{1/2}$）的比较得知[326]。而化合物 A 在 25℃时的半衰期长达 660a[327]。

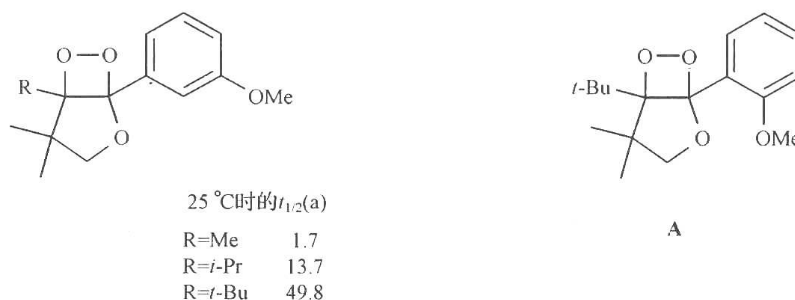


图 6.106　取代基对二氧杂环丁烷稳定性的影响

虽然我们希望合成的这些通过 CIEEL 机制发光的体系在室温具有较好的稳定性以便于保存和操作，但同样也希望一旦通过去保护而释出酚氧负离子后，体系能够以较高速度分解，产生碎片激发态而发出较强的光。这是因为发光的强度等于二氧杂环丁烷的分解速度与体系的发光量子产率 Φ_{CL} 的乘积。

$$I_{CL} = \Phi_{CL} \frac{d[\text{二氧杂环丁烷}]}{dt} \tag{6-187}$$

而体系的化学发光效率 Φ_{CL} 为

$$\Phi_{CL} = \Phi_{ex}\Phi_{L} \tag{6-188}$$

式中，Φ_{ex} 为二氧杂环丁烷分解时产生激发态碎片的比例；Φ_{L} 为激发态碎片的荧光量子产率。

因此，在设计二氧杂环丁烷的结构时，既需考虑其储存时的热稳定性，也需考虑在使用时，二氧杂环丁烷有较高的分解速度以保证足够的光强。在这方面也已积累了一些规律性的认识。

1）取代基的立体效应

对图 6.102 和图 6.107 中的这类化合物而言，虽然 C4 上有大位阻和刚性烃基可增加体系的稳定性，但在 C4 上已有大位阻基团后，再加大 C3 上烷氧基的位阻，反而降低未脱保护的前体二氧杂环丁烷的稳定性。这是因为大位阻 RO 基与苯基和 C4 上烃基间的立体位阻可能破坏原有的苯基与 C4 烃基配合而造成的二氧杂环丁烷的平面构象，反而使之发生环的扭曲。而在酚氧基脱保护后，大位阻的 RO 基又阻止酚氧基（—PhO⁻）旋转至有利于二氧杂环丁烷环经扭曲而分解的构象。因此，RO 位阻越大，分解速度越慢，CL 的寿命较长，而发光强度较弱[328]。

在双环体系如图 6.108 中，在苯环邻位添加一个取代基（如 Et 等）也会阻碍苯环旋转

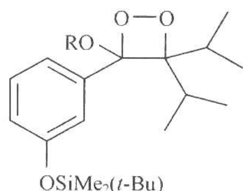


图 6.107　取代基位阻效应对二氧杂环丁烷稳定性和发光强度的影响

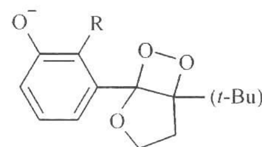


图 6.108　苯环邻位取代基使二氧杂环丁烷稳定性增加导致发光速度减慢和强度降低

至有利于四节环裂解的构象，因此使发光速度减慢，强度减弱[329,330]。

2）芳环上酚氧负离子位置的“奇-偶”关系

实验表明，苯环上的酚氧负离子在间位（3-位）时 CL 的效率 ϕ_{CL} 远比在邻位（2-位）和对位（4-位）时高[331~333]。在酚氧基位于萘环或一些杂芳环上时，也有类似规律。如图 6.109所示，当酚氧基连接于苯基和 2-萘基的偶数位 C 原子上时，ϕ_{CL} 较低，而位于奇数位的 C 原子上时，ϕ_{CL} 较高[334]。而当被保护的酚氧基固定于萘环的 β-位时，萘环用于连接二氧杂环丁烷的位置决定 CL 的强度。这里，同样表现出“奇-偶”交替关系（图 6.110）。当二氧杂环丁烷接于萘环上的 7、5、4 位时，OY 基与之相距奇数个碳原子，此时在 DMSO 中用四丁基氟化铵（TBAF）对酚羟基脱保护时，分解而得的激发态酯的荧光量子产率较高，为 $7.4\times10^{-3}\sim1.1\times10^{-1}$。而当二氧杂环丁烷接于萘环的 8、6、3 位时，与 OY 基相距偶数个碳原子，荧光较弱，ϕ_{CL} 为 $3.2\times10^{-6}\sim6.6\times10^{-4}$[335]。

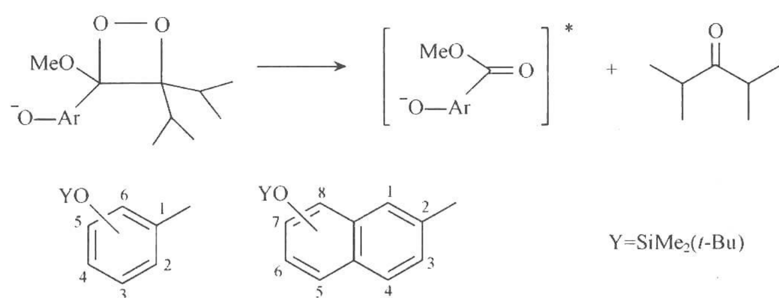


图 6.109　芳环上酚氧负离子对二氧杂环丁烷发光的“奇偶”关系

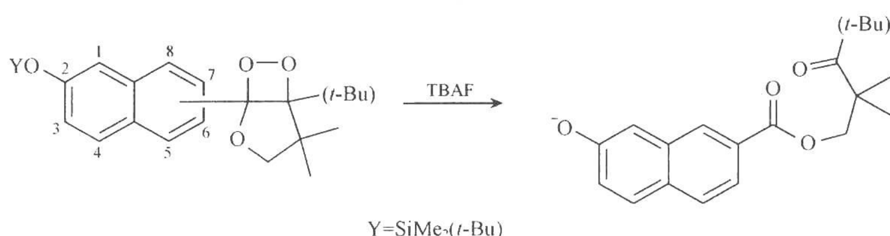


图 6.110　芳环上酚氧负离子对氧杂环戊烷并二氧杂环丁烷发光的“奇偶”关系

6.6.4　其他 CL 体系

上述二氧杂环丁烷 CL 体系是目前最重要和应用最多的化学发光体系之一。由于二氧杂环丁烷通常在加热时易分解，因此在室温进行的单重态氧与烯烃的[2+2]环加成反应是制备它们的最重要的方法。除二氧杂环丁烷体系外，也还有其他一些研究和应用较多的合成的和天然的化学发光体系。

1. 二氧杂环丁酮和二氧杂环丁二酮体系

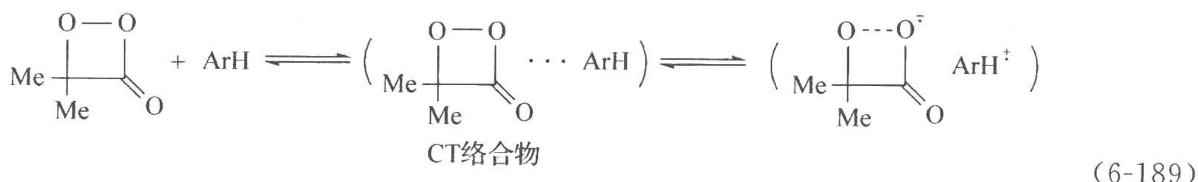
二氧杂环丁酮（图 6.111）体系的重要性不仅在于它们可经热解或经 CIEEL 机制而产生 CL，而且在于它是一些生物发光体系中可能的中间体。

二甲基二氧杂环丁酮（图 6.111）本身在直接加热时分解为丙酮和二氧化碳，其中丙酮有一小部分为激发态。T_1 态和 S_1 态产生的量子产率分别为 0.015 和 0.001，这比四甲

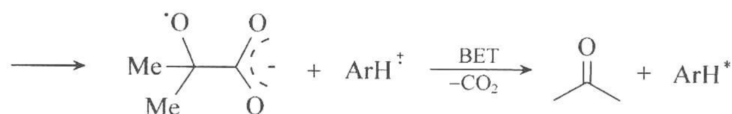


图 6.111　化学发光二氧杂环丁酮

基二氧杂环丁烷热解时产生激发态丙酮的效率还要低。但因二氧杂环丁酮是比二氧杂环丁烷更强的电子受体，因此，前者更容易通过分子间和分子内的 CIEEL 机制而发光[324]。例如，在二甲基二氧杂环丁酮的溶液中加入氧化电位较低而荧光量子产率较高的多环芳烃，则 CL 大为增强，而且荧光强度与芳烃的氧化电位成反比。这里，是通过 CIEEL 机制而发光[式(6-189)]。



(6-189)



通过分子间电子转移和反向电子转移过程产生的是激发单重态(S_1 态)的芳烃，后者发出荧光，因此发光强度较高。

生物体内由酶催化的化学发光称为生物发光。一些天然的生物发光体系有很高的发光效率。如萤火虫的荧光素—荧光酶发光体系的 ϕ_{CL} 为 0.9，它的发光机制也可用 CIEEL 机制解释。萤火虫的荧光素(firefly luciferin)是 2-(6-羟基-2-苯并噻唑基)-4，5-二氢噻唑-4-羧酸[2-(6-hydroxy-2-benzothiazolyl)-4，5-thiazoline-4-carboxylic acid]。它在荧光素酶的催化下与三磷酸腺苷(ATP)缩合，并脱去质子(与 ATP 的连接使噻唑环上 4 位碳原子的 C—H 酸性增加)，荧光素酶然后作为氧化酶催化中间体碳负离子的氧化，生成高能的二氧杂环丁酮中间体。分子内电子(或电荷)转移启动 CIEEL 过程，产生噻唑酮的激发单重态而发光，并释出二氧化碳(图 6.112)[336]。

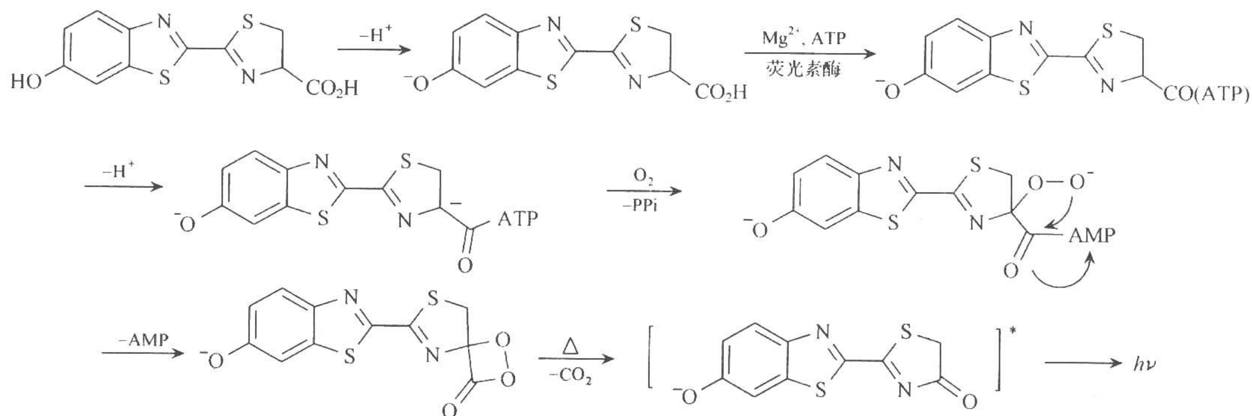


图 6.112　二氧杂环丁酮衍生物的合成与化学发光

一个高效的二氧杂环丁二酮 CL 体系是过氧草酸芳基酯体系(图 6.113)[337～339]。其发光的高效性亦可归之于 CIEEL 机制。体系的使用方法是在一个外加荧光物质 F(如蒽、9，10-二苯基蒽、*N*-甲基吖啶酮等，作为电子给体)存在时，用过氧化氢来氧化草酸芳基酯，此时产生激发态的二氧杂环丁酮式的中间体 A(其结构尚未最后确定，可能为芳基尚未离去的 A_1，也可能是二氧杂环丁二酮 A_2)，A 与荧光物质 F 的电子转移(或电荷转

移)开启了 CIEEL 过程,产生 S_1 态的 F 而发光(图 6.113)。

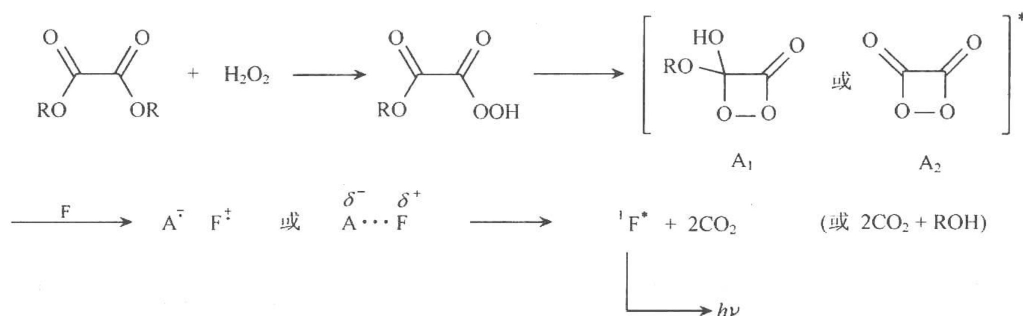


图 6.113 二氧杂环丁二类的合成与化学发光机制

从上述反应机制可以看到,草酸酯中的苯氧基(RO)应是较好的离开基团,因此,苯基上最好有吸电子基。最常用的是 2,4,6-三氯苯基草酸酯(TCPO)和 2,4-二硝基苯基草酸酯(DNPO)。为了提高发光效率,也应使用荧光量子产率高的荧光物质。当应用 TCPO 和 DNPO 以及高效的荧光物质如红荧烯等时,体系的 Φ_{CL} 可达 0.22~0.27。体系的主要缺点是草酸酯不溶于水,而且遇水易水解,因此需使用有机溶剂,如乙腈、1,4-二氧六环、叔丁醇、乙酸乙酯等。

2. 鲁米诺体系[340~342]

鲁米诺(Luminol)体系是发现和研究较早的一个有机 CL 体系(图 6.114)。鲁米诺(3-氨基邻苯二甲酰肼,3-aminophthalhydrazide,或 5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazine-dione)在碱性溶液中被氧化为偶氮内过氧化物的双负离子,它脱氮而产生激发态的 3-氨基邻苯二甲酸的双负离子。最常用的氧化剂是过氧化氢,但也可用高锰酸盐、次氯酸盐和碘。氧化反应可为 Fe(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Cr(Ⅱ)、Co(Ⅱ)等金属离子和铁氰化钾,以及氯化血红素(hemin)、血色素等金属络合物催化而启动。鲁米诺在水中的发光量子产率约为 0.01,发光波长为 480~502nm。在 DMSO 中,Φ_{CL} 约为 0.05,发光波长为 425nm。

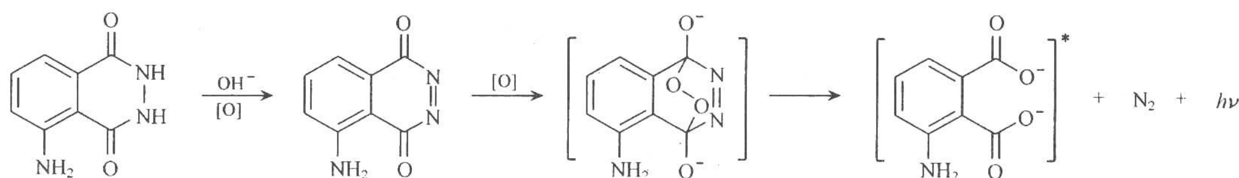


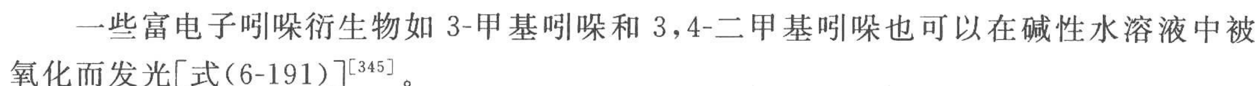
图 6.114 鲁米诺化学发光体系

鲁米诺的 6-氨基异构体——异鲁米诺有与鲁米诺相似的发光效率,也得到较广的应用[340]。

3. 咯酚体系[343~344]

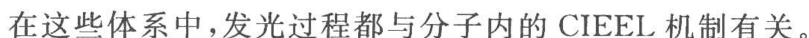
咯酚(lophine)(2,4,5-三苯基咪唑)在碱性水溶液中用 H_2O_2-HClO 或 H_2O_2-亚铁氰化钾和氧进行氧化,成为氢过氧化物,然后经二氧杂环丁烷中间体分解为激发态二羰基化合物而发光($\lambda=525$nm)[式(6-190)]。

$$\text{2,4,5-triphenylimidazole} \xrightarrow[\text{HClO}]{\text{OH}^-} \text{(HOO-adduct)} \longrightarrow [\text{dioxetane}] \longrightarrow [\text{PhC(O)}\bar{\text{N}}\text{CH=NC(O}^*\text{)Ph}] \longrightarrow h\nu \qquad (6\text{-}190)$$



一些富电子吲哚衍生物如 3-甲基吲哚和 3,4-二甲基吲哚也可以在碱性水溶液中被氧化而发光[式(6-191)][345]。

$$\text{2,3-dimethylindole} \xrightarrow[\text{[O]}]{\text{OH}^-} [\text{dioxetane}] \longrightarrow [\text{ketoamide}]^* \longrightarrow h\nu \qquad (6\text{-}191)$$



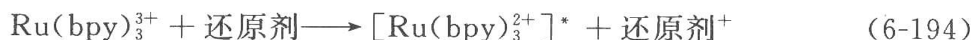
在这些体系中,发光过程都与分子内的 CIEEL 机制有关。

4. 联吡啶钌 CL 体系[346~348]

除了上述各种有机 CL 体系之外,也有一些无机 CL 体系。它们的发光不涉及活性氧的参与,而是经不同价态的金属离子间的单电子转移(SET)反应进行。其中研究和应用最多的体系之一是激发态联吡啶钌(Ⅱ)[$Ru(bpy)_3^{2+}$](bpy=联吡啶)的发光,它可经不同的 SET 途径产生[式(6-192)~式(6-194)]。

$$Ru(bpy)_3^{+} + Ru(bpy)_3^{3+} \longrightarrow 2[Ru(bpy)_3^{2+}]^* \qquad (6\text{-}192)$$

$$Ru(bpy)_3^{+} + \text{氧化剂} \longrightarrow [Ru(bpy)_3^{2+}]^* + \text{氧化剂}^- \qquad (6\text{-}193)$$



$$Ru(bpy)_3^{3+} + \text{还原剂} \longrightarrow [Ru(bpy)_3^{2+}]^* + \text{还原剂}^+ \qquad (6\text{-}194)$$

上述体系可用于乙腈-水、丙酮-水和甲醇-水等溶剂中。

现在一致的看法是,在这些体系中,发光是从 $Ru(ppy)_3^{2+}$ 的金属-配体电荷转移跃迁(metal-ligand charge transfer transition,MLCT 跃迁)产生的激发三重进行的。因此,这是溶液化学发光体系中较为少见的化学引发磷光的一个例子。

6.6.5 化学发光在分析化学中的应用

由于化学发光的产生不需要外部光源,因此测量化学发光的光学体系十分简单。不需外加光源降低了背景信号,也消除了散射光以及非选择性激发和光源不稳定性的影响,这使检测的灵敏度大为提高。与其他光谱检测技术比较,CL 的灵敏度是吸收光谱法的 10^5 倍以上,是荧光光度法的 10^3 倍以上。

由于化学发光强度受到 CL 体系本身的成分、催化剂(酶,金属离子等)、溶液 pH,离子强度、溶剂、溶液成分、温度等条件的影响,因此它可以用来测定参与或影响 CL 过程的各种物质,例如,CL 化合物或其前体,引发 CL 的试剂(如氧化剂),催化剂(酶、金属离子等),抑制剂(还原性物质等),外加的作为能量受体和实际发光物质的荧光化合物等。

由于 CL 检测设备的简单性和低成本,以及很高的灵敏度和选择性,基于 CL 的检测技术成为分析化学中迅速发展的一个领域[349~353]。它与流动注射分析(flow-injection an-

lysis,FIA)[354,355]、液相色谱(LC)[355~357]、气相色谱(GC)[358,359]、毛细管电泳(CE)[355, 357, 360,361]、免疫测定(immunoassay)技术[362,363]等结合,已在医学临床分析[364,365]、药物分析[366,367]、生物化学[317, 353, 362~367],以及环境[367,368]、食品[370]分析等领域中获得越来越广泛的应用。

6.7 生物体系中的光氧化反应

单重态氧是很多生化过程的重要中间体。它在生物体内可经一系列内源和外源过程而产生。在各种过氧化物酶(髓性过氧化物酶、乳过氧化物酶、辣根过氧化物酶以及氯过氧化物酶等)以及脂肪氧合酶催化的反应中都可产生单重态氧。某些吞噬细胞,如嗜曙红细胞和巨噬细胞,在应激状态下在上述酶存在时也可产生单重态氧。在脂质的过氧化中,由过氧自由基复合而导致的链终止过程产生四氧化物,它分解时也可产生单重态氧[式(6-27)]。虽然上述内源性的暗反应都可以产生单重态氧,但在机体中,单重态氧的最主要来源是机体暴露于紫外-可见光时,体内固有的或外来的敏化剂被激发,并与基态氧进行的能量转移过程。单重态氧的生物靶分子是DNA、蛋白质、脂质和甾醇等。从各类敏化剂产生单重态氧的量子产率[83]以及单重态氧与上述各类化合物靶分子进行反应的速度常数已有总结[79]。单重态氧造成的这些靶分子的损伤与机体的衰老过程,癌变,心、肾等脏器的疾病以及慢性炎症等有密切的关系。

6.7.1 DNA的氧化损伤

DNA在受到UVA(320~400nm)和UVB(280~320nm)波长的紫外光或受到可见光照射时,都可受到氧化损伤。受损伤的主要部位是核酸碱基(图6.115)[371~375]。

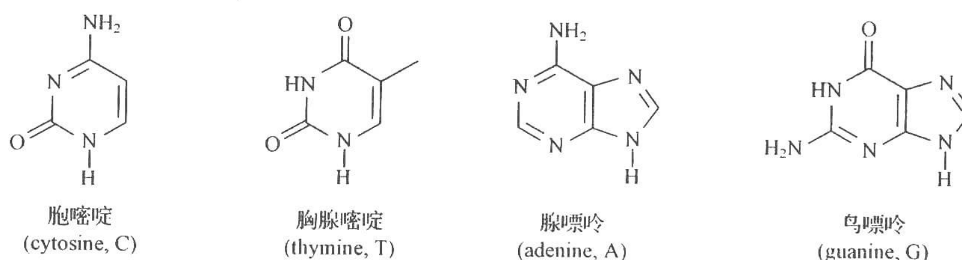


图6.115 核酸碱基的名称与结构

在受到UVB照射时,核酸碱基本身可以被激发,这时可以产生两类损伤。一类是氧化损伤,即激发态碱基与基态氧经能量转移产生单重态氧,后者与碱基(主要是鸟嘌呤G)发生反应而使碱基损伤(见后);另一类是非氧化损伤,即激发态嘧啶碱基与另一个嘧啶碱基进行加成反应,其中主要是两者的C=C双键发生[2+2]加成生成环丁烷产物[372, 376]。不同嘧啶间发生[2+2]反应得环丁烷加成产物的概率为:T-T > T-C > C-C。此外,也可以生成嘧啶-(6-4)-嘧啶酮型的加成产物6-4pp(图6.116中为胸腺嘧啶的环丁烷产物和6-4pp加成产物)。6-4pp型产物可能是先经第一个嘧啶(激发态的)的羰基与第二个基态的嘧啶的C=C双键发生Paterno-Büchi反应得到氧杂环丁烷,再经后者中的四节环开环而得到的。环丁烷产物的生成比6-4pp产物的生成更为常见,后者发生的概率

约为前者的一半[377~378]。6-4pp 产物在约 320nm 处有吸收，可以在此波长范围受到照射时异构化为其 Dewer 价键异构体。嘧啶碱基之间的这些光化加成和二聚反应的发生概率也与各碱基在 DNA 双链中的部位及其前后碱基的排列顺序有很大关系。

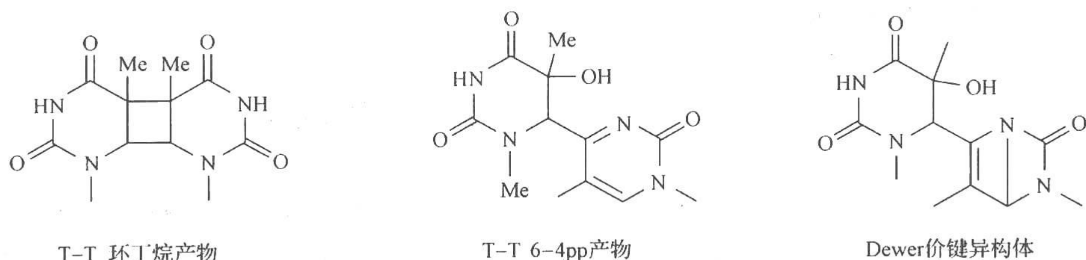


图 6.116　UVB 照射下核酸硷基之间的反应

生物组织在受到 UVA 波长的紫外光或受到可见光照射时，DNA 也可以受到损伤。一是通过 DNA 中的碱基直接吸收辐射而产生与上述 UVB 引发相同的非氧化性损伤[379~380]。更重要的是，组织中存在一些在 UVA 和可见光区有较强吸收的内源性或外源性光敏剂，可以引起两类氧化性损伤[371~375, 381]。第一类（Type Ⅰ）损伤是通过 DNA 中的碱基作为电子给体向光敏剂激发态发生单电子转移（single electron transfer，SET），给出一个电子，或作为氢原子给体被激发态光敏剂夺氢而引起的。第二类（Type Ⅱ）损伤则是通过单重态氧对 DNA 中碱基的氧化引起的。由于 DNA 中的发色团是四种碱基（G、Ad、C 和 T），它们在波长大于 320nm 时只有较弱的吸收。因此，由外源性或内源性光敏剂引起的两类氧化性损伤是 UVA 和可见光造成 DNA 损伤的主要原因。

在第一类损伤中，处于靠近 DNA 双螺旋某一部位的光敏剂受光激发后，首先与邻近的碱基发生 SET，使它们转化为正离子基。这些最初形成的氧化损伤可以通过空穴的传递沿着 DNA 链向远处转移（hoping 过程），造成其他碱基的损伤。但氧化损伤沿 DNA 链的分布并不是杂乱无序的，而几乎都集中在鸟嘌呤（G）部位[382~385]。这是由于 G 是四种碱基中最容易氧化的[386]。四种碱基的氧化电位见表 6.11[387~389]。

表 6.11　核酸碱基的氧化电位

碱基	溶剂	E/V，NHE		碱基	溶剂	E/V，NHE
G（脱氧核苷）	乙腈	1.88[a]	1.49[b]	G（脱氧核苷单磷酸）	水（Tris-HCl 缓冲液）	1.31[c]
Ad（脱氧核苷）	乙腈	2.01[a]	1.96[b]	Ad（脱氧核苷单磷酸）	水（Tris-HCl 缓冲液）	1.42[c]
C（脱氧核苷）	乙腈	2.18[a]	2.14[b]	C（脱氧核苷单磷酸）	水（Tris-HCl 缓冲液）	1.50[c]
T（脱氧核苷）	乙腈	2.25[a]	2.11[b]	T（脱氧核苷单磷酸）	水（Tris-HCl 缓冲液）	1.45[c]

a. 从计算的垂直电离势和一系列参照化合物的电离势-氧化电位经验公式计算而得，文献[387]。表中所有氧化电位都是相对于标准氢电极（NHE）的。b. 用循环伏安法（CV）在 MeCN 中测得。文献[388]。c. 从碱基与一系列基态和激发态电子受体的 SET 反应的动力学测得。文献[389]。

需要指出的是，由于测定方法（光电子能谱、质谱、脉冲辐解、电化学测量、分子轨道计算等）和条件（不同 pH 的水溶液，非水溶剂）的不同，以及被测碱基的结合方式不同（游离碱基、碱基核苷、核苷酸等），已报道的碱基氧化电位相差较大，没有较好的一致性。表 6.12列举的是最近的从理论分析和实验测定得到且较能互相接近的结果。其中一部分（上标 a，b 者）是在非水溶剂中的，一部分是在水溶液中的（上标为 c 者）。

可以看到,鸟嘌呤的氧化电位最低。除了较低的氧化电位以外,第一类损伤集中于碱基G部位可能还与G的正离子自由基($G^{\dagger}$)具有很高的酸性有关(鸟嘌呤核苷的正离子自由基中,$G^{\dagger}$的pK_a为3.9,而在双链DNA中,$G^{\dagger}$的pK_a约为4.5)[390~391],这使$G^{\dagger}$在生理条件(pH约为7)下,可以发生快速的脱质子过程。已知在核苷和DNA中,$G^{\dagger}$在中性的pH时脱质子的速度常数约为10^7 L·mol^{-1}·s^{-1}[392]。

碱基的氧化电位,也受其在DNA双螺旋序列中的位置的影响。此外,在DNA双螺旋中,碱基的配对也引起氧化电位下降。如鸟嘌呤核苷和胸腺嘧啶核苷的氧化电位分别为1.88V和2.01V(MeCN,NHE,见表6.12),但在Watson-Crick碱基对中,G·C的氧化电位为1.48V(MeCN,NHE),而A·T的氧化电位为1.81V(MeCN,NHE)[387]。

在长链DNA的双螺旋结构中,受损的鸟嘌呤的具体部位,也与其在DNA碱基序列中的位置有关。已经发现,在双链DNA中,在堆集的GG和GGG中,5′-G最为活泼(图6.117)[393~394]。在通过光敏化、金属离子氧化、自由基氧化以及电离辐射引起的DNA第一类损伤中,都注意到这一5′-<u>G</u>G-3′规律(有下画线者为优先受损的G)。在其他DNA碱基序列中,鸟嘌呤的活性顺序为G<u>G</u>GG > G<u>G</u>G > <u>G</u>G > <u>G</u>A > <u>G</u>T≈<u>G</u>C[393, 395]。

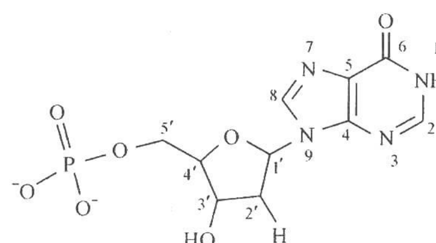


图6.117 5′-鸟嘌呤脱氧核苷单磷酸(deoxyguanosine-5′-monophosphate)

近二十年来,对DNA核酸碱基的第一类损伤已经进行了相当多的研究。但至今对这些氧化损伤中生成的各种产物以及它们生成的详细机制仍有很多未了解和有争论之处[383, 396,397]。这是由于中间产物的不稳定性和后续反应的复杂性,以及现有分析方法存在的不足造成的。特别是对细胞内DNA的研究,需要能用少量的DNA样品检测到在每10^6~10^7个碱基中,少至一个到几个碱基的损伤。最近发展的一个较有价值的分析方法是高效液相色谱与串联质谱技术(HPLC-MS/MS)[398]。它正对在各个结构层面上研究第一和第二类光损伤的产物和机制起着重要作用。

1. 鸟嘌呤的第一类损伤

鸟嘌呤碱基(G)的第一类氧化损伤可以通过与激发态光敏剂的直接光诱导电子转移(photoinduced electron transfer,PET),或通过与内源性或外源性(外来的)热氧化剂的暗SET反应发生,也可以通过从DNA链远端的空穴传递来产生。正离子自由基$G^{\dagger}$生成后,可以通过两种途径进行反应(图6.118)[371, 375, 396]。一是发生脱质子反应而得自由基A,后者与超氧负离子($O_2^{\bar{\cdot}}$)或氧反应得到过氧化物。它在后续反应中脱二氧化碳和甲酰胺而得2,5-二氨基咪唑酮Iz及其水解产物2,2,4-三氨基噁唑酮Z[399]。自由基A与基态氧反应的速度较慢,约比与超氧负离子($O_2^{\bar{\cdot}}$)反应的速度(约4.7×10^8 L·mol^{-1}·s^{-1})慢10^3倍[400]。因此,A与体系中存在的$O_2^{\bar{\cdot}}$的反应可能比与基态氧的反应更为重要。$G^{\dagger}$也可以发生水合反应而得自由基B。后者可经单电子氧化过程(可能以基态氧为氧化剂)继之以脱质子而得8-羰基鸟嘌呤(8-oxoGua),也可经单电子还原过程和嘧啶环的开环得2,6-二氨基4-羟基-5-甲酰氨基嘧啶(fapyGua)[401,402](图6.118)。

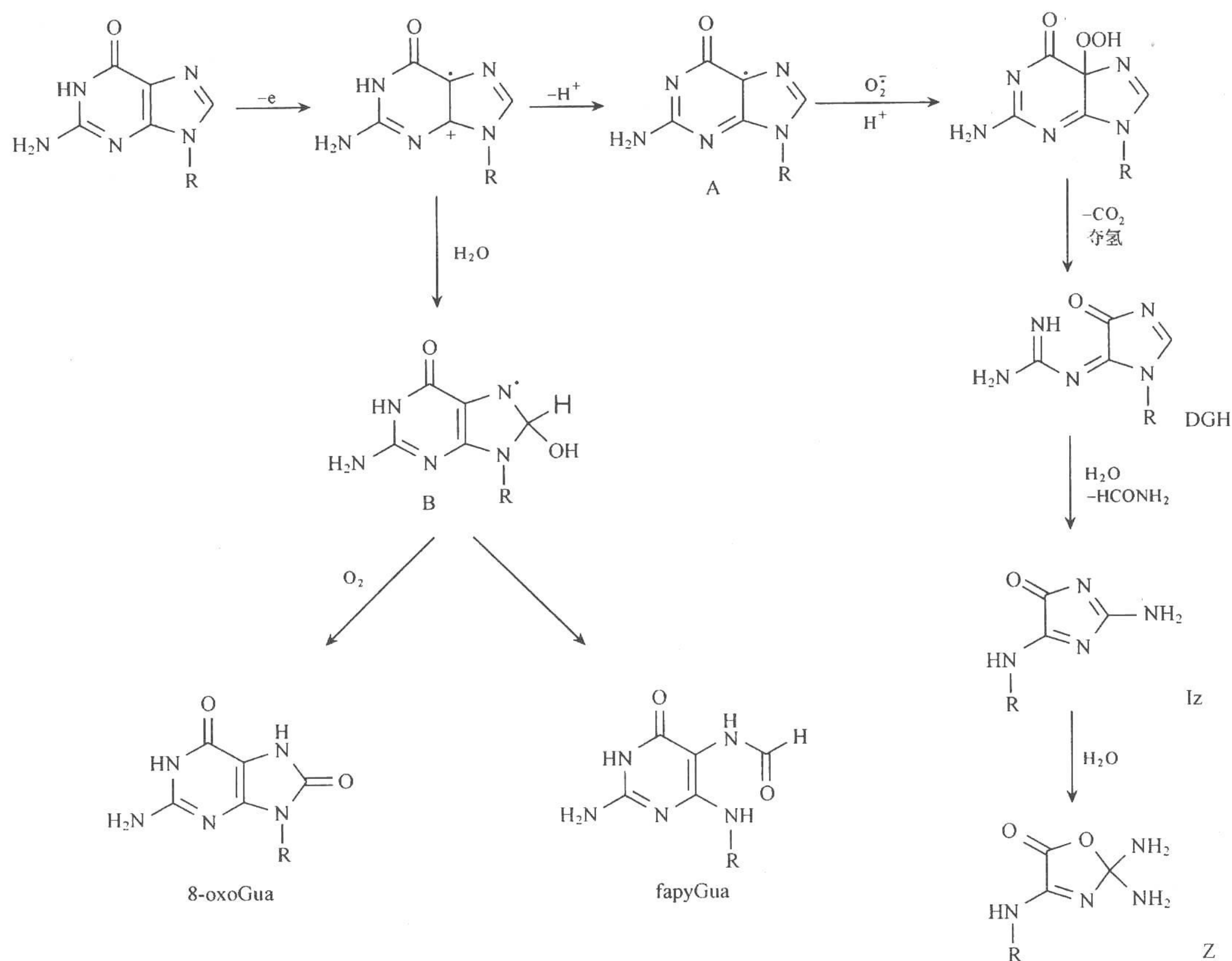


图 6.118　鸟嘌呤核苷的第一类氧化

在核苷(guanosine)和核苷酸单体(guanine nucleotide monomer)中,由于 G^{+} 的快速脱质子反应,G 的第一类损伤主要得到 2-氨基咪唑酮 Iz 及其水解产物 Z[399],但在双链 DNA 中,则发现得到较多的 8-oxoGua 产物[373]。

8-羰基鸟嘌呤(8-oxoGua)是一个特别值得注意的氧化产物[403]。它在由光引发或热引发的 DNA 的各种第一类损伤中,都是已发现的主要氧化产物之一,而且在第二类氧化损伤(单重态氧反应)中,它也是主要产物之一。在羟基自由基引起的 DNA 损伤和某些可进行氧原子转移反应的金属化合物,如 $L_5Ru(Ⅳ)=O$ 型的钌(IV)配合物引起的 DNA 氧化中,也都发现 8-oxoGua 为重要的氧化产物。此外,8-oxoGua 具有比鸟嘌呤更低的氧化电位(比 G 低 0.55V)。它比 G 更易发生第一类和第二类氧化过程,导致 DNA 的继续氧化产物的生成[404]。由于这些原因,8-oxoGua 已被视为机体的氧化应激状态(oxidative stress)的必不可少的生物标志。

2. 8-羰基鸟嘌呤的第一类氧化

8-羰基鸟嘌呤的氧化电位比鸟嘌呤更低[403]。在 DNA 中,它与 G 的堆积(如在 5′-oxoGua-G-3′堆集中)进一步降低其氧化电位,增加其空穴捕获能力。但应注意,两者堆集时,G 的氧化电位也有相应降低,例如,在 5′-G(8-oxoGua)-3′堆集中,两者都可发生氧化,

而 G 与 8-oxoGua 发生氧化的概率比为 1.5∶1。

8-oxoGua 的正离子自由基生成后，也可以有脱质子和水合两种反应途径（图 6.119）。8-oxoGua 核苷正离子基的 pK_a 为 6.6，因此可以发生脱质子反应而得自由基。在中性条件下，8-oxoGua$^{+\cdot}$ 及由之脱质子而得的自由基以相近的比例存在[404~405]。8-oxoGua$^{+\cdot}$ 水合后，通过单电子转移氧化得 5-羟基-8-oxoGua，它的嘧啶环开环，得螺环产物 Sp（spiroiminodihydantoin，Sp）和胍基乙内酰脲（guanidinohydantoin，Gh）为主要产物。另外，8-oxoGua$^{+\cdot}$ 脱质子得到的自由基可与体系中的 $O_2^{-\cdot}$ 迅速反应（反应速度常数约为 $1\times10^8 L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$）而得氢过氧化物，后者在酸性条件下（pH≤7）脱羰而得脱氢胍基乙内酰脲（dehydroguanidinohydantoin）产物 DGh。DGh 与水反应，脱胍基而得咪唑三

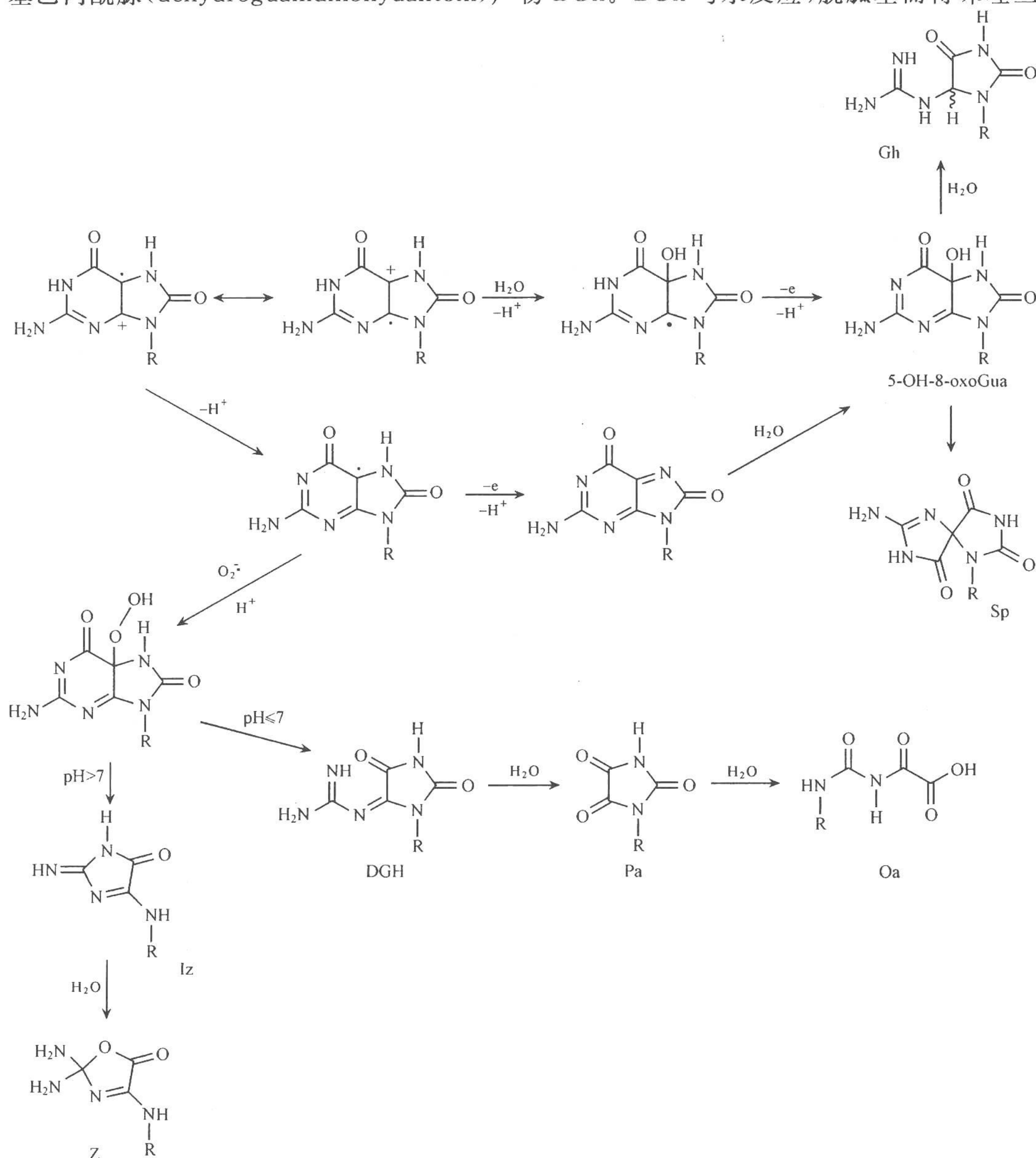


图 6.119　8-羰基鸟嘌呤的第一类氧化反应

酮产物仲班酸(parabanic acid,Pa)及其水解产物草酰酸(oxaluric acid,Oa)。在 pH>7 时,氢过氧化物分解为咪唑酮产物 Iz 及其水解产物 Z。8-oxoGua 的自由基与基态氧反应的活性很低,(速度常数<10^2 L · mol^{-1} · s^{-1}),因此,在体系中无充足的 O_2^- 存在而又存在氧化剂(如金属离子),或在 Cu、Zn-超氧化物歧化酶存在时,它可发生 SET 反应成为正离子而被水捕获得 5-羟基-8-oxoGua,由之又可得 Sp 和 Gh。目前一般认为 Gh 是两个非对映异构体的混合物。

因此 8-oxoGua 的第一类氧化中已知的产物有 Sp、Gh、DGh、Iz、Z、Pa、Oa 等。这些产物的生成比例与体系的 pH 有很大关系,也与温度有关。已发现在 pH=7 的中性反应体系中,主要产物是 Sp 和 Gh;在碱性条件下,有较多 Iz 和 Z 生成;而在 pH≤7 时,则 DGh 及其分解产物 Pa 和 Oa 较多。

8-oxoGua 及其氧化产物 Z,Oa 等都可与碱基 A(腺嘌呤)通过氢键构成碱基配对。因此,这些鸟嘌呤 G 的氧化产物可造成 DNA 双链中的 G-T 碱基颠换(G-T transversion)。

3. 鸟嘌呤的第二类氧化损伤

在用 UVB 照射 DNA 时,碱基可被激发,并与基态氧进行能量转移而产生单重态氧。在用 UVB 或可见光照射内源或外源敏化剂时,敏化剂的激发态与基态氧进行能量转移也会产生单重态氧。鸟嘌呤是单重态氧的活泼受体,与后者发生反应而被氧化[406,407]。已测得 G 在水溶液中对 $^1O_2$ 的猝灭常数在 10^6 L · mol^{-1} · s^{-1} 数量级。但其中大部分是物理猝灭,只有约 2%是导致化学反应的化学猝灭[408,409]。

DNA 和 RNA 中的不同碱基在有机溶剂中对单重态氧的反应性能,按鸟嘌呤(G)>胞嘧啶(Cy)>腺嘌呤(Ad)>尿嘧啶(U)>胸腺嘧啶(T)的顺序递减。实际上,鸟嘌呤的反应活性远比其他碱基为高,是单重态氧反应的主要目标化合物[409,410]。

过去二十年来,对单重态氧与鸟嘌呤在与 DNA 有关的各个结构层面上(鸟嘌呤、鸟嘌呤核苷、寡聚核苷酸、分离的 DNA 以及细胞中的 DNA)的反应的产物和反应机制已进行了大量研究,并取得了较大进展。特别是在有机溶剂中用鸟嘌呤核苷模型化合物 2′,3′,5′-三(二甲基叔丁基硅氧基)鸟嘌呤核苷进行 $^1O_2$ 反应,并在低温用一维和二维核磁技术检测反应的中间产物,对阐明反应机制起了很大作用[408]。此外,近年来应用水溶性萘衍生物[*N*,*N*′-二(2,3-二羟丙基)-1,4-萘二丙酰胺,*N*,*N*′-di(2,3-dihydroxyprop)-1,4-naphthalenedipropanamide,DHPN]的内过氧化物的热分解作为产生纯净 $^1O_2$ 的来源以研究反应[411],避免了使用单重态氧敏化剂进行光氧化反应时可能产生的第一类氧化过程的干扰(有些敏化剂如亚甲蓝、核黄素等有可能通过与 DNA 的 SET 反应引发第一类氧化损伤),也有助于分析 $^1O_2$ 与鸟嘌呤碱基的反应产物和机制。尽管如此,目前对鸟嘌呤碱基的第二类氧化损伤中生成的产物和生成机制仍有很多了解不够及需深入研究的问题[396]。

鸟嘌呤碱基与 $^1O_2$ 反应中的一个产物是 8-oxoGua。它对单重态氧的反应性能比 G 本身还要高两个数量级以上。因此在 G 的 $^1O_2$ 反应中,生成的 8-oxoGua 会继续发生氧化,得到次级氧化产物。对 8-oxoGua 的单重态氧反应的机制,也已在有机溶剂中用低温核磁技术进行了研究,从而对生理条件下的反应机制提供了佐证[412,413]。

鸟嘌呤脱氧核苷与 $^1O_2$ 在水溶液中的反应,目前认为按图 6.120 进行[408,414,415]。首

先经$^1O_2$ 对咪唑环的[4+2]反应生成 4,8-内过氧化物,它在水溶液中转化为氢过氧化物 A,A 可有两条反应途径。主要反应途径是脱水而得 B,B 与水加成得 5-羟基-8-oxoGua,后者在中性水溶液中易发生酰基位移而得两个非对映立体异构体的螺环产物 Sp。A 也可被还原为 5-羟基鸟嘌呤(5-OH-Gua),后者与 8-oxoGua 在溶液中处于动态平衡。除了以 Sp 为主要产物,8-oxoGua 为次要产物外,还有少量由内过氧化物直接转化(经 O—O 键均裂)而来的 4-羟基-8-oxoGua 产物生成。在反应体系中有还原剂如硫醇或 Fe^{2+} 存在时,氢过氧化物 A 被还原的反应途径被促进,此时 8-oxoGua 产量增加而 Sp 产物减少,这也为氢过氧化物中间体作为 Sp 和 8-oxoGua 两种产物的共同前体提供了证明。

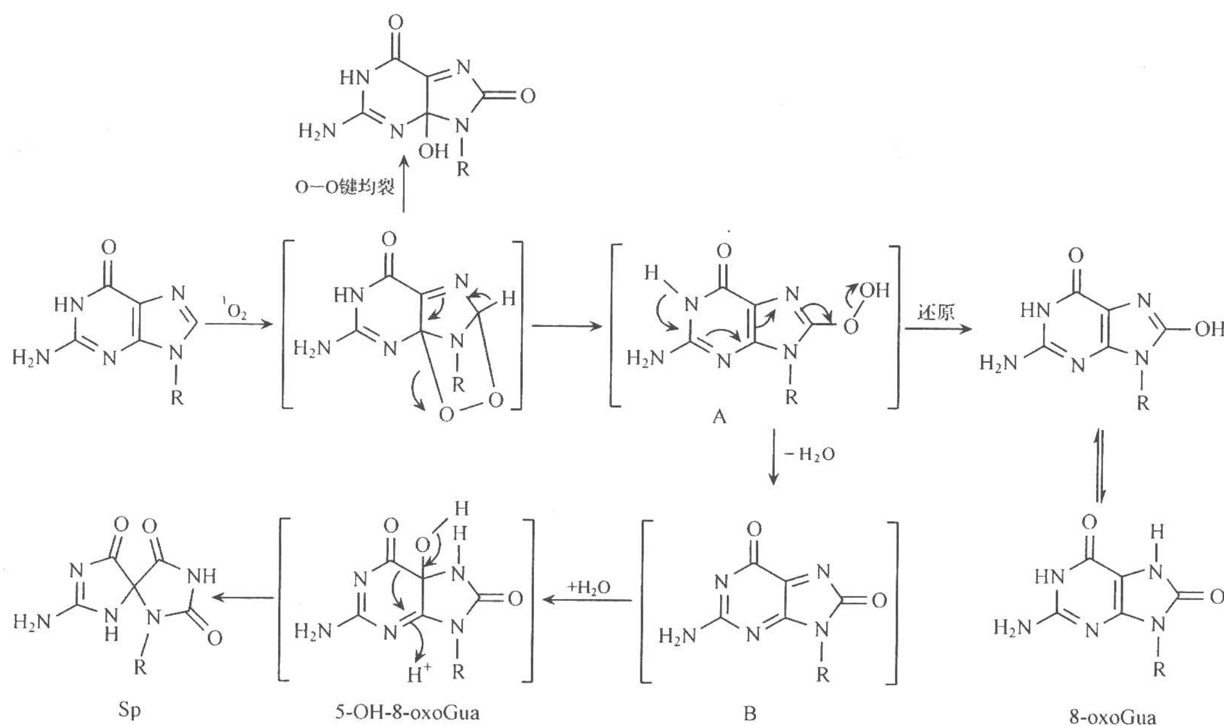


图 6.120 鸟嘌呤 2′-脱氧核苷与单重态氧的反应

除了 Sp,8-oxoGua 和 4-羟基-8-oxoGua 以外,在 G 碱基的$^1O_2$ 反应中,还可能有其他一些由 8-oxoGua 与$^1O_2$ 反应而导致的次级氧化产物生成。因此,在反应转化率提高时,8-oxoGua 的产量趋平而不再升高。

分离的 DNA 以及细胞内 DNA 中的鸟嘌呤的单重态氧反应得到的结果与上述核苷的反应结果有所不同。对分离的 DNA[416] 和细胞内 DNA[406, 417,418] 的$^1O_2$ 氧化,目前都只检测到以 8-oxoGua 为主要产物。

4. 8-oxoGua 的单重态氧反应

前已述及,8-oxoGua 是比 G 更活泼的单重态氧受体。因此在 G 的单重态氧反应中,会伴随有 8-oxoGua 的$^1O_2$ 反应产物出现。8-oxoGua 的核苷的单重态氧反应也已有较多研究[413, 415, 419~420],在有机溶剂中对 8-oxoGua 核苷模型化合物的$^1O_2$ 反应的低温核磁研究[413, 419]也为反应机制提供了证明。

水溶液中,8-oxoGua 核苷与$^1O_2$ 的反应可用图 6.121 表示[413,414, 419,420]。

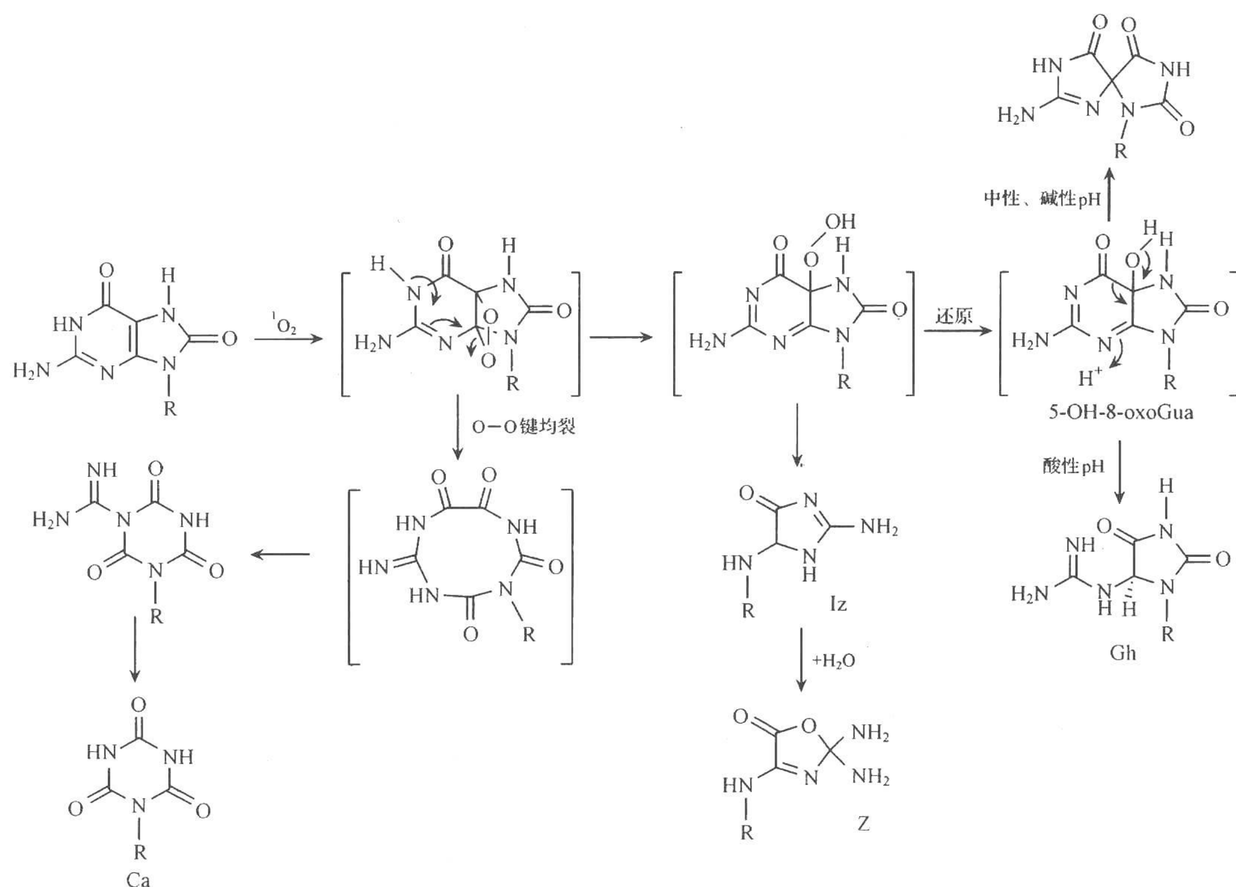


图 6.121　8-羰基鸟嘌呤的单重态氧反应

反应中首先生成不稳定的二氧杂环丁烷，它可转化为氢过氧化物，后者被还原为5-羟基-8-oxoGua，在中性及偏碱性介质中，5-羟基-8-oxoGua经酰基迁移而得螺环产物Sp；在偏酸性介质中，则5-羟基-8-oxoGua转化为胍基乙内酰脲Gh。氢过氧化物亦可转变为不稳定的2,5-二氨基咪唑酮Iz及其水解产物三氨基噁唑酮Z。氢过氧化物也可以经O—O键均裂而转变为1,3,5-三氮嗪产物，后者可缓慢水解为三聚氰酸Ca(cyanuric acid)。

因此，在8-oxoGua的核苷的$^1O_2$反应中，主要产物为三聚氰酸、Sp、Iz、Z以及Gh。但在寡聚核苷酸与$^1O_2$的反应中，得到不同的产物。此时，主要产物是去氢胍基乙内酰脲(DGh)。DGh在室温时的中性水溶液中不甚稳定，它水解为咪唑三酮(仲班酸Pa)，并经后者的开环得草酰酸(Oa)为最终产物(图6.122)。

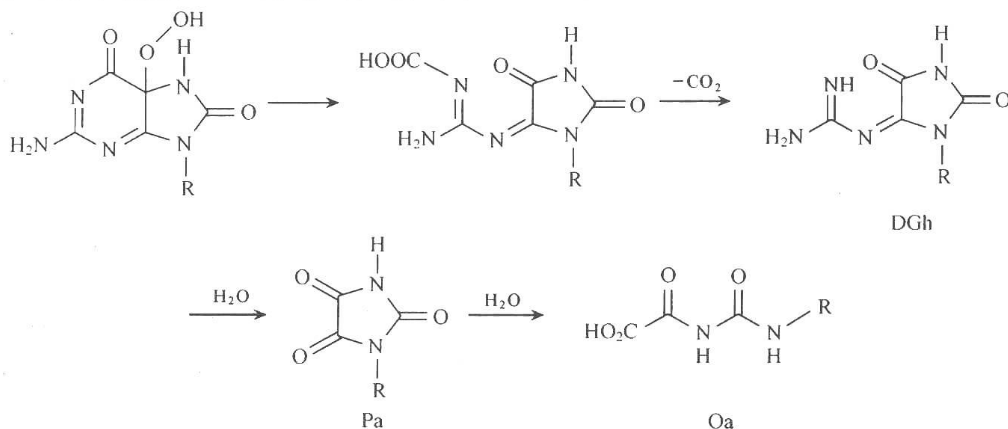


图 6.122　8-羰基鸟嘌呤的单重态氧反应中间体的进一步反应产物

6.7.2 蛋白质的氧化损伤

蛋白质也可以发生第一类和第二类损伤。在金属离子或某些活性氧如羟基自由基、超氧负离子基和过氧化氢，以及其他一些自由基如 SO_4^{-} 、$\cdot NO_2$ 等存在时，可经电子转移或夺氢反应发生第一类氧化。但紫外-可见光引发的蛋白质损伤主要是通过第二类过程(单重态氧反应)进行的。第二类氧化中产生的一些过氧化物中间体如内过氧化物和二氧杂环丁烷的分解又可产生一些自由基中间体，从而引起某些与第一类过程有关的损伤。关于蛋白质的第一类[421～424]和第二类[425,426]损伤，已有一些较全面的综述文章。

1. 单重态氧引发的蛋白质损伤

在蛋白质中，发色团是部分氨基酸。一些吸收波长较长的氨基酸的紫外吸收极大的波长如表 6.12 所示。

表 6.12 氨基酸的紫外吸收极大(λ_{max})

氨基酸	λ_{max}/nm
色氨酸、酪氨酸、胱氨酸	> 280
苯丙氨酸	< 270
半胱氨酸	< 250
组氨酸	< 240
多肽骨架	< 230

可见只有少数几种氨基酸，主要是分子中含有苯基或杂环者，才在大于 280nm 的 UVB 范围有吸收，因此，蛋白质本身吸收紫外光而作为敏化剂，通过与氧进行能量转移而产生单重态氧是比较低效的过程，而机体内存在的各种在 UVB、UVA 或可见区有较强吸收的内源性敏化剂(如核黄素、黑色素、血红蛋白等)或外加敏化剂(如在光动态疗法中)被光照激发并与氧进行能量转移才是光敏化产生单重态氧的主要途径。不过由于机体中有很多不同的可作为内源性敏化剂的发色团，因此，在很多情况下，对单重态氧的具体产生途径并不很明确了解。

在蛋白质中，$^1O_2$ 的靶分子是少数几种氨基酸。多数氨基酸对 $^1O_2$ 是惰性的，只有色氨酸(Trp)、酪氨酸(Tyr)、组氨酸(His)、半胱氨酸(Cys)、蛋氨酸(Met)等几种在正常的生理 pH 条件下能以显著速度与 $^1O_2$ 反应。在更高的 pH，精氨酸与赖氨酸在转变为酸根负离子后也能与 $^1O_2$ 反应。

氨基酸与 $^1O_2$ 的相互作用可经物理猝灭(k_q)和化学反应(k_r)两种途径进行。但只对色氨酸(Trp)，物理猝灭与化学反应相比才较为重要：k_q 和 k_r 分别为 $2\times10^7\sim7\times10^7 L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$ 和 $3\times10^7 L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$[427]。而对 Tyr、His、Cys、Met 等，则主要发生化学反应，物理猝灭很少发生。

1) 色氨酸与 $^1O_2$ 的反应[428～431]

色氨酸与 $^1O_2$ 的反应可能是通过[2+2]和 ene 反应导致的氧杂环丁烷和氢过氧化物中间体进行的。但这些中间体目前尚未能在实验上检测到。反应中可分离的产物是 3a-氢过氧吡咯并[2,3-b]吲哚-2-甲酸 A 以及它的还原产物 B(图 6.123)，*N*-甲酰基犬尿氨酸

C 和犬尿氨酸 D。A 在室温逐渐分解，分解产物取决于反应条件。在有还原剂存在时，A 主要被还原为相应的醇 B。无还原剂时，则倾向于发生 O—O 键裂解而得较复杂的产物。金属离子的存在以及光照使分解中生成自由基产物。犬尿氨酸产物可由氢过氧化物 A 和醇 B 分解而来，也可由反应中最初生成的氢过氧化物或氧杂环丁烷中间体直接分解而来。而犬尿氨酸则是由 *N*-甲酰基犬尿氨酸水解脱羰而来(图 6.123)。

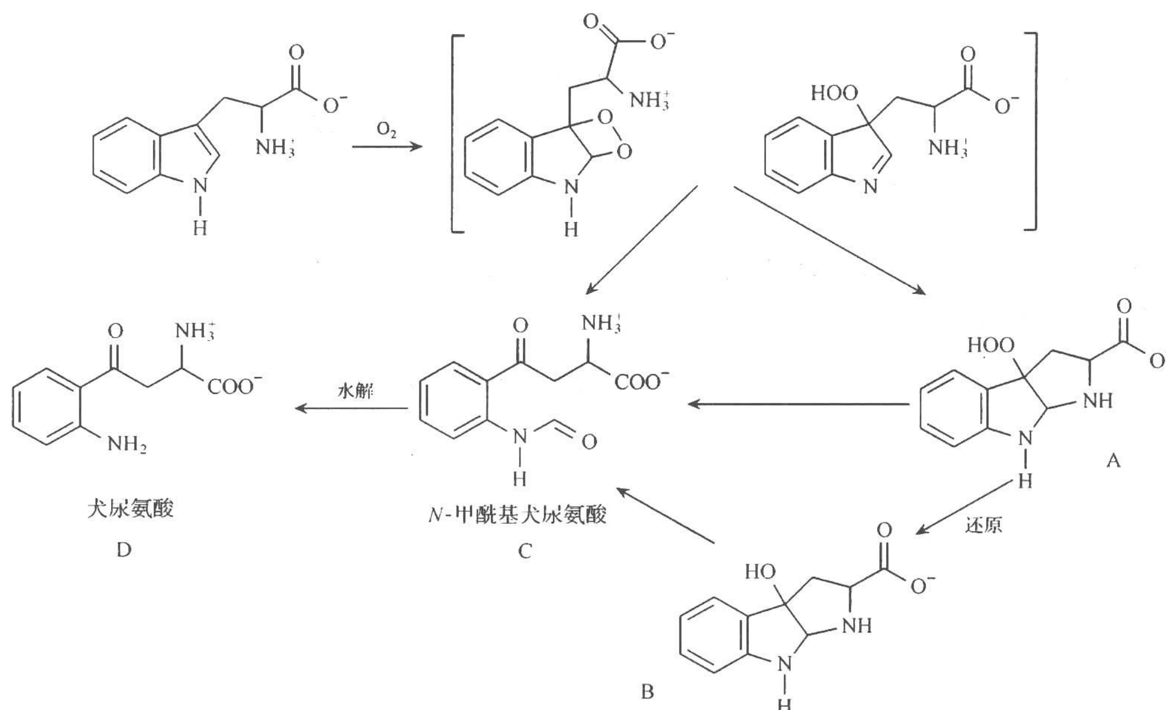


图 6.123　色胺酸与单重态氧反应

由于氢过氧化物 A 的不稳定性以及醇 B 可转化为 C，反应的主要产物是 C 和 D。此外，也有其他次级氧化分解产物如 3-羟基犬尿氨酸，邻氨基苯甲酸，天冬氨酸，二氧化碳和氨等生成。C 和 D 是比色氨酸更好的 $^1O_2$ 敏化剂，因此，它们的生成和受光激发产生新的单重态氧，使氧化损伤循环进行并加剧[432~434]。这是色氨酸第二类光损伤中的一个特点。持续的光照亦可促进最初生成的氢过氧化物的分解，产生自由基物种，引发第二类氧化过程，使损伤加重。

连接于蛋白质肽链中的色氨酸与 $^1O_2$ 的反应与上述游离色氨酸相似。虽然此时产物中的氨基由于参与生成肽链而已酰化，使其亲核性降低，但似乎仍能在最初生成的氢过氧化物中对吲哚环进行 Michael 加成而成环，导致中间体 A 的生成[431, 435,436]。

2) 酪氨酸的 $^1O_2$ 反应

游离的酪氨酸与 $^1O_2$ 的反应可能经不稳定的内过氧化物中间体进行(图 6.124)。它迅速开环为氢过氧化物 A，A 经分子内成环而得 3*a*-氢过氧基-6-羰-2，3，3*a*，6，7，7*α*-六氢-1*H*-吲哚甲酸 B(3*α*-hydroperoxy-6-oxo-2，3，3*α*，6，7，7*α*-hexahydro -1*H*-indole-2-carboxylic acid，HOHICA)[436,437]。

在蛋白质以及在 *N*-乙酰基酪氨酸中，由于分子中的氨基参与肽链生成而被酰化，或由于氨基上乙酰基的存在，参与成环的亲核活性降低[436, 438,439]。因此，在 *N*-乙酰基酪氨酸中以及在蛋白质中的酪氨酸氧化的最初产物主要是未成环的过氧化物如 C。这些过氧

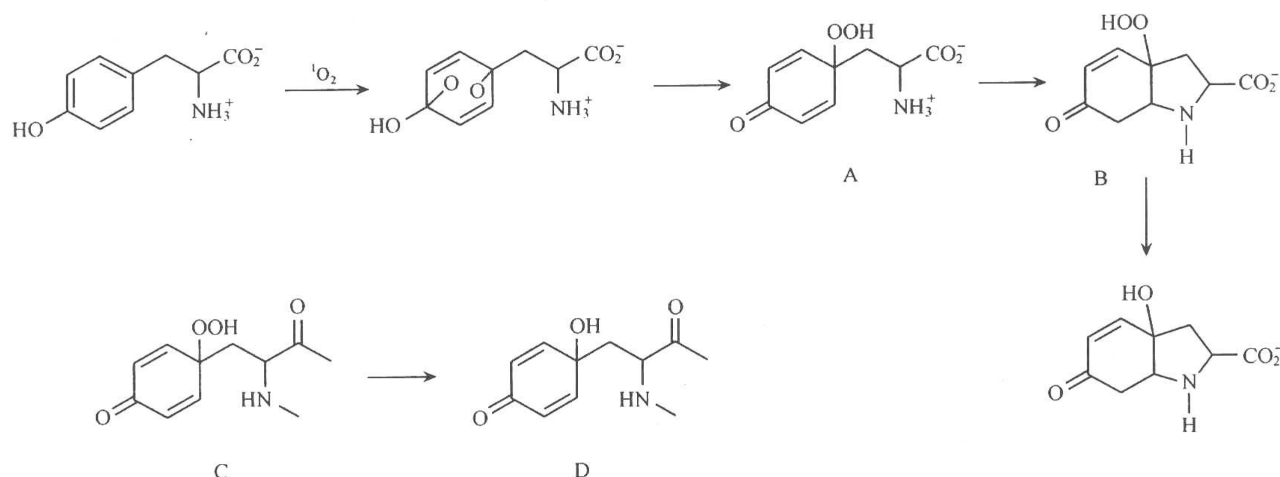


图 6.124　咯胺酸与单重态氧反应

化物有长达几小时或几天的半衰期。它在 4℃以上即分解。如分解在室温或低于室温进行，则主要得醇产物 D，但如在较高温度进行，则往往发生 O—O 键裂解而得自由基产物，并引起蛋白质的进一步损伤。

3）组氨酸与$^1O_2$ 的反应

咪唑衍生物（^{13}C 和^{15}N 同位素标记的 4，5-二苯基咪唑）在有机溶剂中与$^1O_2$ 的反应已在低温用^1H，^{13}C，^{15}N 的 NMR 技术研究过，并检测到了 2，5-内过氧化物中间体。内过氧化物中间体在 －100℃ 可用 NMR 鉴定，但在 －88℃ 以上即开始分解。这为组氨酸的$^1O_2$ 反应的机制提供了线索[440]。

组氨酸与$^1O_2$ 的反应可能也先生成一个或两个不稳定的内过氧化物中间体，它分解为一系列复杂的产物，其中有天冬氨酸和天冬酰胺衍生物以及尿素（图 6.125）[440,441]。内

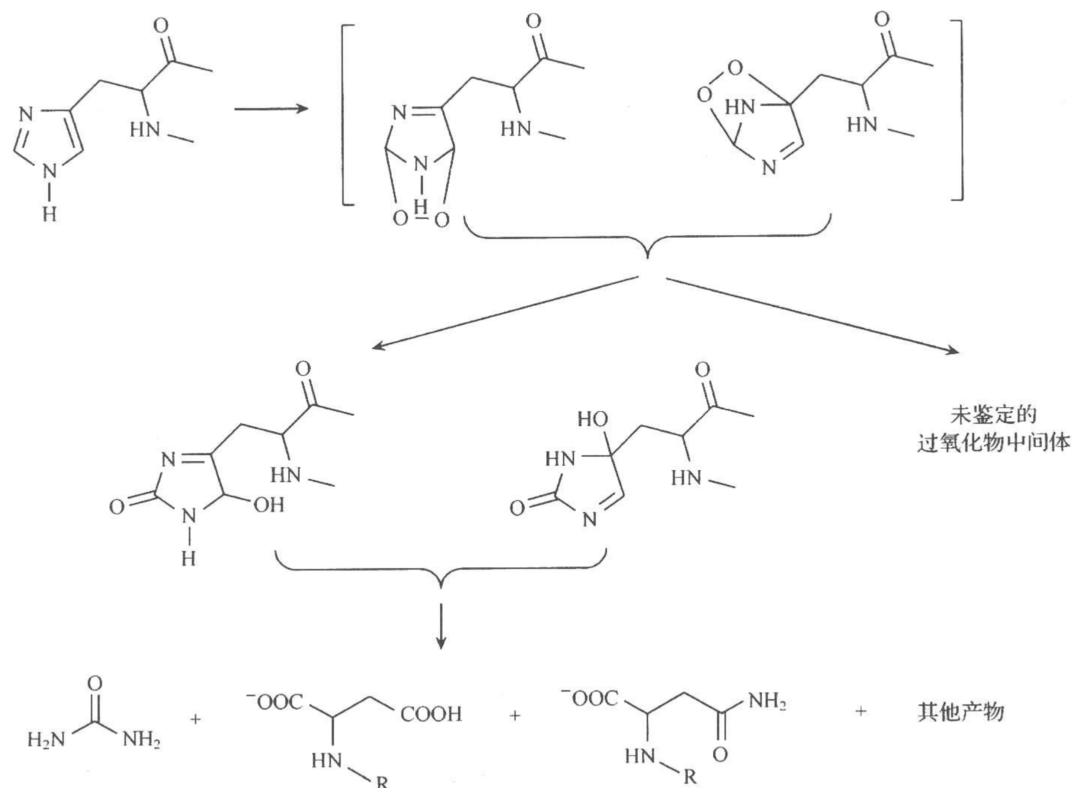


图 6.125　组胺酸与单重态氧反应

过氧化物的这些分解反应可能部分涉及 O—O 键的均裂和自由基中间体，但也检测出一些其结构尚未确定的过氧化物中间体。

4）蛋氨酸与 $^1O_2$ 的反应

游离的蛋氨酸与 $^1O_2$ 的反应按硫醚与 $^1O_2$ 反应的方式进行，氧化发生于硫原子上，先得到两性离子中间体，后者可与另一分子蛋氨酸反应而得两分子亚砜产物。因此，反应中氧与蛋氨酸的计量化学取决于 pH，可从 1：1（pH>7 时）～1：2（pH<5 时）[424,442]。

蛋白质中蛋氨酸的 $^1O_2$ 反应也以亚砜为主要产物。

5）半胱氨酸和胱氨酸与 $^1O_2$ 的反应

游离的半胱氨酸与 $^1O_2$ 的反应主要得到二硫化物。在某些条件下，也有磺酸产物生成。在蛋白质中则两种产物的比例关系可能应与蛋白质的多肽结构有关，但尚未详细研究过。

胱氨酸与 $^1O_2$ 的反应按与硫醚相似的方式进行，先得两性离子中间体，后者与另一分子胱氨酸反应得两分子亚砜[RSS(O)R][443,444]。

蛋白质中胱氨酸与 $^1O_2$ 的反应尚未深入研究过。

2. 蛋白质中过氧化物的生成及其对蛋白质结构与功能的影响

由上述可见，对单重态氧与游离氨基酸的反应的机制和产物虽已有一些了解，但由于蛋白质组成的多样性和蛋白质中的氨基酸的立体环境与溶液中的氨基酸和肽链中的氨基酸很不相同，对蛋白质与单重态氧的反应还有待于在分子水平上进行更为详细的定量研究。即使是对游离氨基酸与 $^1O_2$ 的反应，多数情况下也还未能对全部产物进行鉴定和定量，对反应中的一部分活性中间体也尚未检测到。目前已知 $^1O_2$ 与蛋白质的反应主要发生于 Trp、Tyr、His、Cys、Met 等几种氨基酸端基，反应都经由过氧化物中间体（内过氧化物，二氧杂环丁烷，氢过氧化物）进行。最初生成的过氧化物中间体可向其他过氧化物（如由内过氧化物向氢过氧化物）转化。因此，对氧化中生成的过氧化物的总量可以测定，但对过氧化物的结构和分布并无详细了解。过氧化物中间体常在低温分解，仅某些氢过氧化物可在室温有一定的寿命。但这些过氧化物在细胞内蛋白质中要比在游离氨基酸中有更长的寿命。在细胞蛋白质中，过氧化物在生理温度下可有长达数小时的半衰期[445]。也已发现，在用虎红敏化一些蛋白质的光氧化后，可以检测到持续数分钟的光学发光(CL)[446]。这是由在反应中积累的过氧化物或氢过氧化物分解时产生的激发态发出的。由于有 Trp 的蛋白质在光氧化后发出的 CL 比无 Trp 的蛋白质强得多，CL 主要是由蛋白质中 Trp 的过氧化物或氢过氧化物分解引起的。蛋白质中过氧化物的较长寿命可能与过氧基团受蛋白质中立体环境提供的一定的保护作用有关，也可能与过氧化物使某些可用于分解过氧化物的酶失活有关。如已知过氧化物可使溶酶体组织蛋白酶失活。而 $^1O_2$ 与丝氨酸蛋白酶和半胱氨酸蛋白酶中的活性中心 Ser、Cys 和 His 端基的反应也使这些酶失活。

过氧化物可被蛋白质中的巯基还原，并使后者转化为二硫醚和亚磺酸、磺酸等。如果这些巯基是由酶提供的，则反应也导致酶的失活。例如，已知蛋白质中的过氧化物可使甘油醛-3-磷酸脱氢酶、谷胱甘肽还原酶、半胱氨酸蛋白酶和 Ca^{2+}-ATP 酶失活[447,448]。

单重态氧与蛋白质反应时，分子间 S—S 键的生成也可导致蛋白质交联。S—S 键的

生成可能由$^1O_2$反应直接引起，也可由过氧化物分解产生的自由基引起[449～451]。

组氨酸与$^1O_2$反应中，过氧化物分解时生成复杂的产物，其中含羰基的化合物可与赖氨酸或另一分子组氨酸中的氨基生成Schiff碱而使蛋白质发生交联[452～454]。

与羟基自由基等引发的第一类氧化损伤不同，单重态氧只与蛋白质中的氨基酸端基反应，因此一般不导致蛋白质骨架的断裂。

总之，$^1O_2$反应造成的蛋白质损伤可引起蛋白质结构与功能的一系列变化。除上述导致部分酶失活以及蛋白质交联外，可引起蛋白质构象的改变，去折叠（unfolding）倾向增加，力学性质改变（如在丝绸和骨胶原中），憎水性增加，旋光性和光散射性改变，对辅因子和金属的结合能力改变，氧化后的蛋白质对蛋白酶的感受性增加等[424～426, 455]。但目前对蛋白质氧化引起的这些结构与功能变化的机制了解仍很不够，有待深入研究。

6.7.3 光化学疗法

由前述可知，各类活性氧物种（reactive oxygen species，ROS）对蛋白质、DNA和RNA、脂质等都可造成损害，而这些活性氧物种可以直接或间接地通过激发态光敏剂与氧的相互作用而产生。此外，有些外源性敏化剂也可在没有活性氧的参与下直接与核酸碱基等生物分子相互作用，对它们产生损伤。光化学疗法（photochemotherapy）就是利用光照加敏化剂，选择性地对病变组织进行损伤而医治某些疾病的方法。

光化学疗法中对病变组织的损伤，主要是通过第一类（Type I）和第二类（Type II）两类过程进行的。第一类过程中通过激发态敏化剂与氧（能量转移或电子转移）或与生物分子（电子转移或激发态敏化剂从生物分子夺氢）的相互作用而产生自由基物种，其中也包含羟基自由基，超氧负离子基等活性氧物种。这些自由基对生物靶分子造成损伤。第二类过程则是通过敏化剂的激发态（主要是激发三重态）与基态氧的能量转移产生单重态氧而进行的。除第一、第二类过程以外，在有的光化学疗法中，敏化剂与生物分子的直接化学反应也起一定作用（如在PUVA中，见后），可称为第三类损伤。

习惯上把光化学疗法分为两类。一类是把呋喃并香豆素（psoralen）类敏化剂与UVA波段的紫外光结合进行治疗，称为PUVA疗法[456]。另一类是应用长波光敏剂、可见光与氧结合进行治疗，实际上是利用活性氧（ROS）对细胞的损伤作用，即光动态效应（photodynamic，PD）进行治疗，称为光动态疗法（photodynamic therapy，PDT）[457～461]。两类方法的区别是，PUVA中，对病变组织的损伤在相当大程度上是通过激发态敏化剂与生物分子的直接光反应进行的，即通过第三类过程进行的。而此类过程不依赖氧的存在。PDT则主要是通过第一、第二类损伤进行，依赖于氧的存在。

1. PUVA疗法

在PUVA中，使用的光敏剂是呋喃香豆素衍生物，主要是8-甲氧基呋喃并香豆素（8-methoxypsoralen，8-MOP，正式命名为9-methoxy-7*H*-Furo[3,2-g][1]benz-opyran-7-one）。此外，对4,5′,8-三甲基呋喃并香豆素（4,5′,8-trimethylpsoralen，TMP）和5-甲氧基呋喃并香豆素（5-methoxypsoralen）在PUVA中的应用也有一定研究（图6.126）[462～465]。

PUVA疗法已有较长的历史[466]。早在公元前两千多年的古埃及时代，已知道用含

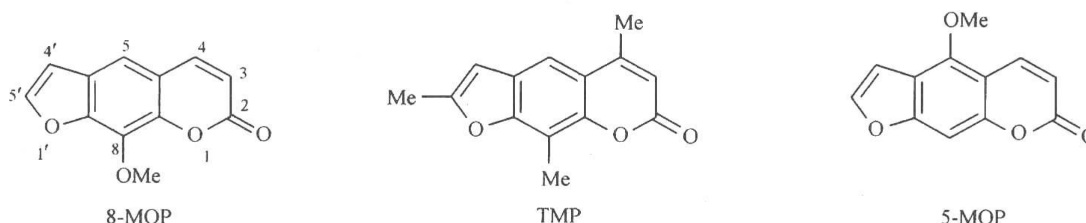


图 6.126 呋喃香豆素及基衍生物结构

有这些化合物的植物提取物涂敷于皮肤上并加以日光照射来治疗白癜风。在 1982 年美国食品和药物管理局(food and drug administration,FDA)就已批准用 PUVA 疗法治疗银屑病(psoriasis)。后来又发现,PUVA 疗法对治疗皮肤 T 细胞淋巴瘤(cutaneous T-cell lynphoma,CTCL)、系统性硬化症、风湿性关节炎、寻常性天疱疮、红斑狼疮、硬皮症,处理器官移植后的急、慢性排异效应(移植物抗宿主病,graft-versus-host disease,GVHD)以及某些与艾滋病有关的感染等也有正面的效果[456,466~467]。

1987 年以后,发展了应用 PUVA 方法的体外分离置换技术(photophoresis,或 extra-corporeal photochemotherapy,ECP)[468],即把患者的部分静脉血引出体外,经离心分离后把红血球先行回输,而对富集了白血球的部分加入敏化剂 8-MOP,用 UVA 光照后,重新输入体内的方法。这一方法不仅在 T 细胞淋巴瘤的治疗中获得应用,而且也推动了 PUVA 在治疗上述其他细胞反常增殖性疾病和自动免疫失调性疾病中的应用的研究。

8-MOP 的紫外光谱中,吸收极大在 297nm($\varepsilon_{max}=12\ 100$),需要用 UVA 波长的紫外光进行激发。8-MOP 的第一激发态(S_1 态)为 π-π^* 激发,第一激发三重态亦为 π-π^* 态,荧光发射在约 440nm(乙醇溶液),而荧光量子产率很低,$\Phi_F=0.013$(乙醇溶液)。相反,它的磷光发射(在 457nm)有较高的量子产率 $\Phi_p(0.13)$[469~472]。

由于呋喃香豆素的激发态可与 DNA、RNA、蛋白质、脂质、某些酶等多种生物分子相互作用,因此,PUVA 的光疗机制十分复杂,至今了解仍很不够。它部分地与呋喃香豆素的激发态与 DNA 中的胸腺嘧啶(T)碱基进行光化[2+2]环加成有关(第三类过程)[473~474]。8-MOP 在体内可嵌入 DNA 螺旋双链的成对碱基之间,生成较弱的分子络合物。如 8-MOP 与牛胸腺 DNA 的络合物离解常数 k_D 为 $2.5\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$[475]。这种嵌入式结合对碱基在 DNA 中的序列位置并无特异选择性,但在 8-MOP 被激发后,它优先在 5′-TA-3′和 5′-AT-3′部位与胸腺嘧啶进行环加成反应。在插入 B 型式的 DNA 的这些部位时,8-MOP 中的吡喃环上的双键(3、4-位双键)和呋喃环上的 4′、5′-位双键分别位于 DNA 两个链中的两个胸腺嘧啶的 5、6-双键的上方和下方,有利于进行加成。加成可在 3、4-位或 4′、5′-位双键上进行,生成单加成产物。呋喃环上 4′、5′-位加成后生成的环丁烷产物在约 320nm 以上仍有较强吸收,可被 UVA 照射再激发,并继续以 3、4-位双键与对面链上的 T 发生环加成反应,生成双加成产物。这导致 DNA 中两链的交联。但吡喃环上的单加成产物(3、4-位加成产物)则在 300nm 以上已无强吸收,无吸收 UVA 的能力,不能再与另一分子 T 加成而生成双加成产物。这些[2+2]产物都具有 *cis-syn* 构型,*syn* 表示在呋喃环的加成中,呋喃氧原子与 T 中的 N 原子处于环丁烷的相邻的两个角上,而在吡喃与 T 的加成中,吡喃上的羰基与 T 中的氮原子位于环丁烷的相邻的两角上[473~474,476]。

DNA 的这些损伤妨碍了 DNA 的复制过程和细胞分裂，导致病变白细胞的坏死，因此产生抗增殖效应。

除此种第三类过程以外，呋喃香豆素的激发态也可以通过第一类过程和第二类过程造成细胞损伤。它们的激发三重态可与生物分子中的电子给体（如核酸碱基）进行电子转移，得到的呋喃香豆素负离子基可与基态氧发生电子转移而得超氧负离子基，并由之进而产生氢过氧自由基，过氧化氢，羟基自由基等 ROS 物种。

呋喃香豆素的激发三重态也可以与氧进行能量转移而产生单重态氧，$^1O_2$ 再对脂质、DNA、蛋白质等生物分子造成损伤。

这些活性氧造成细胞内线粒体功能障碍，引起角化细胞和淋巴细胞的凋亡（程序性死亡）。

除第一、第二、第三类过程以外，还注意到呋喃香豆素类敏化剂在光照时有显著的分解。分解一部分是由激发态直接进行的，这是由于它们一方面可以敏化单重态氧的产生，另一方面又可以被单重态氧氧化。氧化的初级产物可能是在呋喃的 4′、5′双键上生成二氧杂环丁烷，它在 O—O 键均裂或被体内亲核试剂（如碱基中的氨基等）进攻时，可得复杂的分解产物。一些初步研究已表明，这些分解产物在体内也有复杂的生理效应，它们也可能对光毒性和光疗机制有贡献[473~474，476~477]。

PUVA，特别是在应用了 ECP 技术之后，在皮肤的细胞增殖性疾病和 CTCL 等的医疗中仍是重要的手段。对于它们在治疗前述其他各类疾病中的应用也仍在活跃的研究中。但也有两个因素在一定程度上影响着 PUVA 方法的广泛应用。一是在治疗免疫失调疾病方面，已有一些新的免疫抑制药物，如甾体药物强的松（prednisone），可以达到较好或更好的治疗效果。当然，甾体疗法也有本身的不良副作用。另一个原因是对 PUVA 的副作用，特别是可能引发皮肤癌的关心[478~483]。已经发现，长期并反复接受 PUVA 治疗的患者，远期罹患非黑色素瘤皮肤癌的可能性增加。亦已有关于经 PUVA 治疗的患者恶性黑色素瘤的发生概率增加的报道[483]。实际上，高强度的 UVA 本身就是一个致癌因素。PUVA 引发皮肤癌的概率也与照射剂量有关。在光照中出现皮肤角质化的患者发生皮肤癌的概率较大。照射后出现痣是有潜在皮肤癌危险的标志之一。与 PUVA 有关的皮肤癌具有正常的鳞癌-基底细胞癌的比例，以鳞癌明显占多数。由于 PUVA 的致癌风险与照射剂量有很大关系，并与患者的体质和病史及治疗史有关，可通过严格筛选患者以及限制累积照射剂量来大大降低此种危险[481~482]。以往有暴露于电离辐射经历以及有皮肤癌病史及有恶性皮服损伤者不应接受 PUVA 治疗。治疗时的累积剂量应在能达到治疗效果的前提下尽可能降低，也可以采用与其他疗法的配合来减低照射剂量。照射的次数应有限制，如在 150～200 次以下。照射部分不应包括高度危险部位如面部及腿根部。此外，已知 PUVA 的长期副作用，特别是致癌作用与敏化剂引起 DNA 中双链的交联有关。因此有一些研究正致力于开发不引起 DNA 中的双链交联的光敏剂，即单官能光敏剂（monofunctional sensitizer），来代替 8-MOP 等双官能光敏剂（bifunctional sensitizer）[473，484~487]。这可通过以下方式解决：

(a) 在呋喃香豆素的 3，4 或 4′，5′位上引入取代基，通过取代基的电性和立体效应抑制其中一个双键对碱基的环加成，如 3-乙氧羰基呋喃香豆素只能在其 4′，5′-双键（呋喃环的双键）上与碱基进行环加成。它在银屑病的光疗中表现了低毒性和无致癌性[486]。

(b) 在呋喃或吡喃环上进行增环，使其中一个双键位于环中，不再能参与环加成[487]。

(c) 还原其中一个双键。

(d) 制备一些非直线形的呋喃并香豆素，如 angelicin 衍生物(图 6.127)，如 4,5′-二甲基 angelicin 就不会引起 DNA 中两链的交联[473，484～485]。

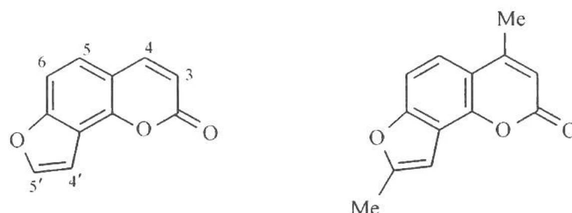


图 6.127　非直线型，呋喃香豆素衍生物

总之，PUVA 和 ECP 仍然是光化学疗法中的一个重要组成部分，已在临床医学中获得一些重要应用。但在应用 PUVA 时应高度注意并采取各种措施避免其潜在的引发皮肤癌的风险。同时，开发新的高效低毒的新型 PUVA 敏化剂以提高 PUVA 的疗效和安全性的工作也十分活跃，并可能为 PUVA 带来新的改进。

2. 光动态疗法[457～461，488～491]

光动态疗法是结合应用光、氧和敏化剂对疾病进行治疗的方法。与前述 PUVA 法不同，PDT 是应用可见光进行照射，而且必须有氧的参与。它主要通过对病变细胞的第二类氧化损伤，即单重态氧引起的氧化损伤来达到治疗目的。但在使用某些敏化剂时，通过敏化剂与氧或与生物受体分子的电子转移产生的其他活性氧物种(超氧负离子基、氢过氧自由基、过氧化氢、羟基自由基)引起的第Ⅰ类氧化过程也可能对光疗起一定的作用。

早在一百多年以前，已有用日光照射局部涂敷有曙红和赤藓红(erythrosine)染料的皮肤表面来治疗皮肤癌、银屑病、寻常性皮疹、传染性软疣、杂色糠疹等皮肤病的实践[492]。但相当长的一段时间内，缺乏更有效的敏化剂以及方便的可滤光光源使这些方法难以得到临床应用。20 世纪 70 年代以后，出现了可经静脉注射使用的第一代光敏剂血卟啉及其纯化的冻干制品 photofrin，并在治疗非黑色素瘤皮肤癌及某些转移性皮肤癌中获得较好疗效，推动了对 PDT 的研究[488]。但血卟啉和 photofrin 在体内残留时间长，其光毒性对病变组织和健康组织的选择性较差，限制了它们的广泛使用，而仅主要用于不适于手术疗法和放射疗法，或对上述疗法无效的情况。

20 世纪 90 年代以后，出现了一些新的第一代光敏剂以及大量更为安全有效的合成的第二代光敏剂，大大促进了 PDT 研究的进展[458～459，493～494]。目前已有很多第二代光敏剂正在一期和二期临床试验阶段。

光线在生物组织中的通过能力取决于光和组织的性质。在组织的非均相部位，如细胞膜和细胞核处，光线会部分被散射。一些有较高光吸收能力的内源性染料如黑色素和血红蛋白等的存在也严重影响光线在组织内的穿透深度。特别是，任何组织内都会含有氧合血红蛋白，它在可见光区的吸收极大在 574nm，并在 600nm 以上仍有相当程度的吸收。当然，内源性染料的存在和浓度在不同组织中是不一样的。因此，光的穿透的深度也与组织的类型有关。一般来说，透过深度与光的波长成反比。皮肤和多数组织对波长为

620～850nm 的光的散射和内源吸收最小，透过率最高[495]。因此这一波长范围被称为“光疗窗口”。在 PDT 中应尽可能使用这一波长范围。

在 PDT 中使用的好的光敏剂应具有一些特定性质：

(1) 应是具有固定组成和高化学纯度的单一化合物。

(2) 在体内无暗毒性，即不光照时无毒性。

(3) 在人体生理条件下稳定。

(4) 在光疗窗口有强吸收，但在更短的波长上吸收应尽可能少，以免激发内源性染料，引起副作用。

(5) 激发单重态(S_1 态)应有很高的系间穿越(intersystem crossing，ISC)量子产率，使激发三重态(T_1 态)的生成量子产率高。同时 T_1 态应有较长的寿命和较高的能量，以便与氧进行有效的能量转移。

(6) 对光稳定，不易在光照时分解，也不与单重态氧和其他 ROS 反应。这样，光敏剂在 PDT 中不易褪色，作为催化剂使用而可反复激发。

(7) 应能选择性地集聚于病变部位，但容易从健康组织中清除。

(8) 最好具有油-水两亲性，既可在细胞膜，又可在生理液中集聚。

(9) 在体内滞留时间短，在光照治疗后可迅速从体内排出，以缩短皮肤的光敏感期。

目前已开发出三代光敏剂。

第一代光敏剂

血卟啉衍生物(hematoporphyrin derivatives，HpD)及其代表性商业制剂 photofrin 是第一代 PDT 光敏剂[488]。血卟啉(hematoporphyrin，Hp)最初是从干血的血红蛋白分离出来的，而 HpD 是在纯化和处理 Hp，使之在中性生理水溶液中变得可溶的过程中得到的 Hp 和原卟啉(protoporphyrin)等卟啉衍生物的复杂混合物。其中包含有 Hp 等的单体、二聚体和寡聚体。对 HpD 进行进一步纯化得到商品 photofrin(即 porfimer sodium)。它仍是一个含有约六十种卟啉衍生物(单体、二聚体和寡聚体)的混合物。这对生产该产品的重复性造成一定困难。

photofrin 于 1993 年首先在加拿大获得政府批准成为进行 PDT 治疗的光敏剂。此后又先后在美国、日本和一些欧洲国家获得批准。它目前已被用于治疗食道、胃、膀胱、肺、头颈等部位的癌症，特别是在治疗肺、胃、头颈部的早期癌变时疗效较好。

photofrin 作为 PDT 的光敏剂存在一些缺点。它只在光疗窗口的短波端有较弱的吸收(在 629nm 有一较弱的长波吸收带，$\varepsilon_{max} \approx 1170 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)。因此，用它作为光敏剂时，光疗效率不高，这个波长范围的光线在组织内传导深度也较小，为 0.5cm 左右。它从体内清除较慢，皮肤光敏期达 4～6 周。此外，photofrin 在肿瘤和正常组织中分布的选择性不高。

另一个以卟啉为基本结构单元的第一代光敏剂是原卟啉Ⅸ(protoporphyrin Ⅸ，Pp4)。它可以由天然氨基酸——5-氨基乙酰丙酸(5-aminolevulinic acid，ALA)为前体，通过细胞内血红素的生化合成途径在体内生成(图 6.128)。ALA 可经局部涂布、口服、静脉注射等方式使用，然后在体内转化为光敏剂原卟啉Ⅸ(Pp Ⅸ)[496～499]。Pp Ⅸ与 Photofrin 和很多简单卟啉衍生物一样，只在光疗窗口的短波端有较弱吸收，因此光疗效率也不甚高。

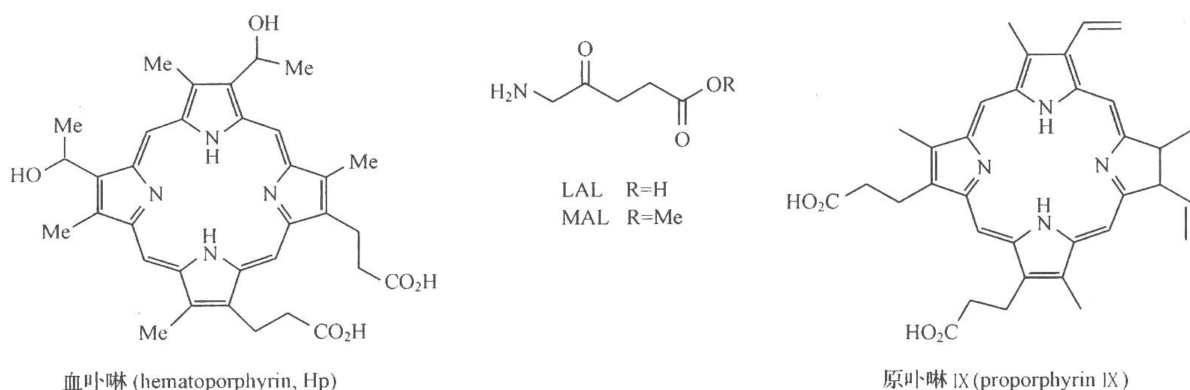


图 6.128 光动态疗法用卟啉衍生物

ALA本身是水溶性的，而脂溶性较差，可通过把它的羧基酯化来增加其脂溶性。ALA（商品名Levulan，加拿大）及其甲酯MAL（商品名Metvix，挪威）以及乙酯、苄酯等均已商品化，并已在欧洲被批准用于治疗光化角化病和基底细胞癌。它们的优点是使用方便，缺点是因吸收波长较短，在组织内的透过深度仅为约0.2cm，这使它的应用主要限于皮肤疾患。

第二代光敏剂

自20世纪90年代以来，已设计合成了大量第二代光敏剂。它们从结构上可分为以下几类。

（1）环状四吡咯衍生物，即卟啉、酞菁、萘酞菁、绿素（二氢卟吩）、菌绿素等的衍生物以及它们的金属配合物。

（2）阳离子型和中性有机染料。

（3）过渡金属络合物。

（4）醌类化合物。

（5）量子点和量子点负载的光敏剂。

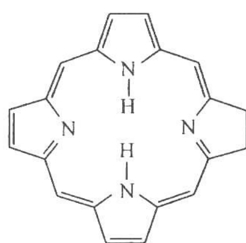
1）环状四吡咯衍生物和它们的金属配合物[458,459,493,494,500]

研究较多的除卟啉外，有酞菁、萘酞菁、绿素、菌绿素等的衍生物和它们的金属配合物（图6.129）。

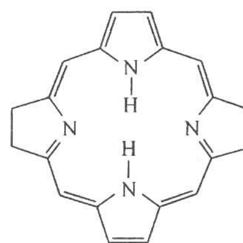
（1）卟啉衍生物[493,494,500,501]。对卟啉进行结构改造的目的是使其吸收带红移，在光疗窗口内有强吸收；改变卟啉的亲脂性；提高卟啉光敏剂选择性地聚集在肿瘤组织中的性能；缩短皮肤光敏期。

卟啉本身是亲脂的。为了提高卟啉的亲水性，已设计和合成了一些在卟啉的吡咯环或桥连亚甲基上导入各种极性基团[如磺酸基（$—SO_3H$）、羧基（$—CO_2H$）、羟基（—OH），以及季铵基（$—N^+R_3$）]的卟啉衍生物。这些外围极性取代基的导入，对卟啉的吸收波长影响不大，但使卟啉的水溶性大大提高。其中磺酸衍生物由于酸性强（pK_a低），在生理水溶液中是以离解的负离子形式存在的。而羧酸衍生物则酸性较弱（pK_a较高），在生理pH条件下，羧基同时以离解和未离解形式存在。卟啉水溶性的提高，可改变其在体内传输的途径和集聚的位置。

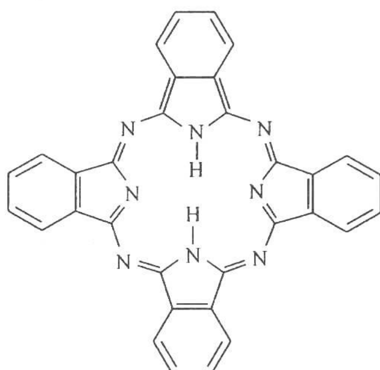
卟啉环上外围取代基的导入，也可以通过在易于合成的四苯基卟啉（图6.130）的四



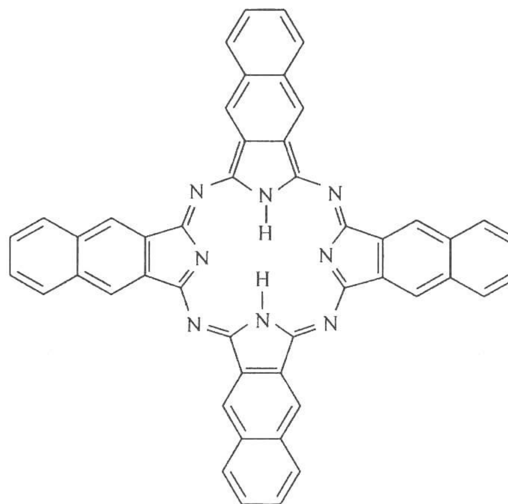
绿素(二氢卟酚, Chlorin)



菌绿素(bacteriochlorin)



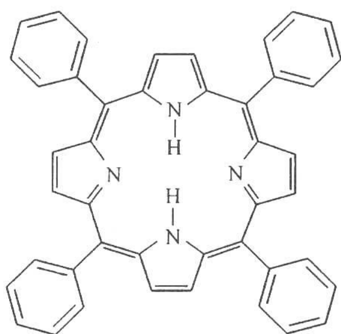
酞菁(phthalocyanine)



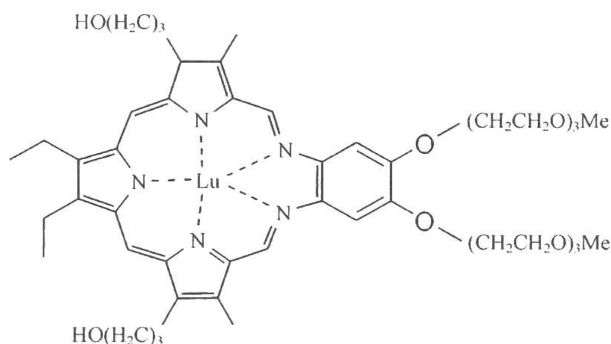
萘酞菁(naphthalocyanine)

图 6.129　光动态疗法用酞箐衍生物

个苯环上引入取代基来实现。



四苯基卟啉, TPP



lutetium texaphyrin

图 6.130　四苯基卟啉和扩环卟啉衍生物的结构

为使卟啉的吸收红移,已合成了一些用硫或硒原子取代四个吡咯中的一个至两个NH的衍生物,称为核心改造的(core-modified)卟啉[502]。这些改造并不影响单重态氧产生效率,但使吸收波长向约700nm或更长移动。其中有的已在动物实验中对皮肤肿瘤取得较好的抑制效果,并显示出较短的皮肤光敏期。

扩大卟啉的共轭体系也可以导致吸收红移。如 texaphyrin 环中用一个邻苯二胺取代了一个吡咯环,使共轭体系扩大[503~506]。由于中心环有5个N原子,可以与镥、钇等较大的金属离子配位。已注册用于治疗前列腺癌和脑瘤等并正实验用于冠状动脉硬化等治

疗的 texaphyrin 的镥配合物(lutetium texaphyrin,见图 6.130)在 732nm 有吸收极大($\varepsilon_{max}=42\ 000L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$)[506]。它在细胞中的吸收和消除都很快,因此光敏期较短。

(2) 绿素(或二氢卟吩,chlorin)和菌绿素(或细菌二氢卟吩,bacteriachlorin)。绿素[507~508]和菌绿素[509]分别是把卟啉中一个和两个吡咯环的外缘双键还原为饱和 C—C 键而得到的卟啉衍生物,绿素的吸收极大在 660nm 左右,ε 值比 photoforin 大 10~20 倍。而菌绿素的吸收极大在 765nm 左右。有些绿素和菌绿素衍生物已在治疗基底细胞癌、前列腺癌和老年性黄斑等的临床实验中显示出较好的效果。

(3) 酞菁类[510~512]。在卟啉的 4 个吡咯环的 β 位上分别并入一个苯环并把桥连亚甲基换成亚胺基(=N—),即得酞菁的母环。由于共轭体系的扩大,酞菁比卟啉在更长的波长吸收。它的吸收带在 675~700nm,而 ε 值高达 $10^5\ L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。酞菁与锌、硅的配合物具有长寿的三重态,都能有效敏化单重态氧的产生。其硅配合物已在进行针对皮肤癌和皮下肿瘤的临床实验。

(4) 与金属离子配位对四吡咯环类光敏剂性能的影响[458,493,500,512,513]。如前所述,卟啉、绿素、菌绿素、酞菁等四吡咯环类光敏剂的吸收光谱、水溶性等性质可以通过引入不同的外围取代基和对母环进行核心改造来加以调节。另一个对光敏剂的性质进行改造的方法是通过金属化反应、金属交换反应或模板合成来在四吡咯环内插入一个金属离子。金属离子的导入对光敏剂的基态和激发态性质如稳定性、亲水性、缔合性、敏化产生单重态氧的能力以及光谱和光物理性质都有显著影响。因此也对光敏剂向细胞传输的途径、在细胞内的分布和积累,以及光疗效果产生较大影响。

金属离子的导入一般使光敏剂的稳定性增加。这种稳定作用对于原来分子具有较大的 π 体系因而稳定性较差的酞菁和萘酞菁而言更为显著。四吡咯环与金属离子的配合物的热力学稳定性与金属的电负性和氧化度(金属离子的价数)成正比,而与金属离子的有效半径成反比。因此,电负性和价数较高,而离子半径较小的金属的配合物较为稳定。例如,Ru(Ⅲ)、Al(Ⅲ)、Sn(Ⅳ)等的配合物比 Mg(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)等的配合物稳定性更高。影响四吡咯环金属配合物稳定性的另一因素是它们作为电子给体进行单电子转移反应的能力,而这与它们的激发三重态的能量(E_T)和氧化电位有关。氧化电位则与金属的电负性和价数成正比。因此,从抗拒单电子转移氧化反应的稳定性来看,也是 Ru(Ⅲ)、Al(Ⅲ)、Sn(Ⅳ)等的配合物比 Mg(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)等的配合物更为稳定。总的来说,PDT 中可以使用游离的卟啉类配体做光敏剂,也可以使用它们与 Al、Zn、Mg、Ga、Si、Ge、Sn 或镧系金属的配合物作为光敏剂。外围取代的,如多磺化或羧化的卟啉和绿素等常以自由配体的形式使用,而酞菁和萘酞菁衍生物则因配体本身的稳定性差,一般都以金属配合物的形式使用以提高稳定性。

与金属离子的配合也对光敏剂的水溶性和在水溶液中的缔合现象有较大影响。水溶性较差的光敏剂在水溶液中有较严重的缔合,导致光敏剂的自猝灭,使产生单重态氧的效率降低。而如果金属配合物的中心金属具有 d^0 或 d^{10} 的电子组态,即具有闭壳层的电子结构,如 Al(Ⅲ)、Zn(Ⅱ)、Sn(Ⅳ)等,则可以生成 d^2sp^3 的八面体杂化轨道,从而在配合物的轴向导入配体,对缔合产生立体位阻,可以提高单重态氧产生的效率。

具有反磁性金属如 Al(Ⅲ)、Zn(Ⅱ)、Ga(Ⅲ)的配合物,激发三重态产生的效率(Φ_T)比无金属时为高,而三重态寿命(τ_T)也更长,这使单重态氧产生效率提高。而与顺磁性金

属如 Cu(Ⅱ)、Co(Ⅱ)等的配合，则使光敏剂的 Φ_T 和 τ_T 下降，使单重态氧产生的效率降低。如无金属的四磺基酞菁(PcS_4)产生单重态氧的量子产率[$\Phi(^1O_2)$]为 0.14，而四磺基酞菁锌($ZnPcS_4$)和四磺基酞菁铝($AlPcS_4$)的 $\Phi(^1O_2)$ 则分别为 0.45 和 0.34。而相应的铜和钴配合物($CuPcS_4$ 和 $CoPcS_4$)的 $\Phi(^1O_2)$ 则几乎为 0。

具有未填满电子的 d 轨道的过渡金属的四吡咯环配合物，因 T_1-S_0 的系间穿越很快，三重态寿命较短，在纳秒(ns)和皮秒(ps)数量级，因此是较差的 PDT 光敏剂。

2）阳离子型染料光敏剂

阳离子型染料光敏剂已在血液制品的消毒和去污染方面得到了较多的应用。已有的数据表明，它们也是很有希望的 PDT 光敏剂。特别是它们在细胞内优先集聚于线粒体内，并在光照时引起线粒体损伤[514]。这对 PDT 是一个重要的优点。但由于四吡咯环型光敏剂在 PDT 中的长期统治地位，目前，对阳离子型染料光敏剂的研究还有待深入进行。

(1) 吩噻嗪类阳离子染料敏化剂[493, 515~518]。代表化合物是亚甲蓝(MB)(图 6.131)。MB 是产生单重态氧的高效光敏剂，$\Phi(^1O_2)$ 为 1。MB 等吩噻嗪染料也比较容易合成。MB 早已被用于血浆中各种病原体的去活，最近又被用于新鲜的冷冻血浆的消毒。它用作 PDT 光敏剂的缺点是吸收波长只在光疗窗口的短波端(在水溶液中，长波吸收带在 656nm)，暗毒性也比四吡咯环类光敏剂大。目前，为改进 MB 的光动态效应而进行的结构改造工作还不多，且主要集中于对其 3、7-位上的氨基上的烃基的改变(H，Me，Et 等)以及在环上导入部分甲基(如 2-甲基，1，2-、1，4-、1，9-二甲基，2，9-二甲基，2，4，9-三甲基亚甲蓝等)。这些改造尚未对光动态效应带来较大改进。总的来说 3、7-位氨基上的甲基如果用 H 取代，吸收带发生蓝移，单重态氧产生效率也下降，而用乙基代替甲基，则吸收稍许红移，单重态氧产率也稍升高。环上其他位置的甲基取代则对吸收波长无显著影响。由于迄今结构改动的范围有限，因此对于吩噻嗪类阳离子染料的结构-活性关系目前还了解不多。



图 6.131 亚甲蓝

尼罗蓝(图 6.132)的吸收极大在 628nm(乙醇)，并且没有敏化产生单重态氧的能力。用硫或硒原子取代吩噻嗪母环中的氧原子，以及在环上导入 Br、I 等重原子可以使吸收移向长波，并产生敏化单重态氧的能力。例如，化合物 A 的长波吸收极大在 660nm，而产生单重态氧的量子产率 $\Phi(^1O_2)$ 为 0.23，化合物 B 的长波吸收极大在 659nm，而 $\Phi(^1O_2)$ 为 0.65。



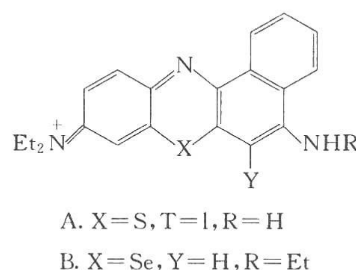


图 6.132 尼罗蓝及其类似物

(2) 其他阳离子型光敏剂[519~524]。一些黄嘌呤(xanthine)阳离子如罗丹明 123(Rh-

123)等[514, 519~523]和 2,4,6-三苯基硫代吡喃阳离子型染料[524]也显示出对线粒体的高亲和性(图 6.133)。但它们缺乏光敏产生单重态氧的能力,不能用于 PDT,而只在动物实验中表现了对某些肿瘤细胞的暗毒性。在这些染料分子中用较重的 S、Se、Te 原子代替 O 或 S 原子,可使化合物的吸收红移,并在光照时提高三重态的产量,因而产生敏化单重态氧的能力。再在环上引入 Br、I 等重原子可进一步提高单重态氧的量子产率。如化合物 C、D、E(图 6.134)的吸收波长分别在 552nm、571nm 和 582nm,而 $\Phi(^1O_2)$分别为 0.08、0.21 和 0.87。它们在动物实验中表现出抗肿瘤活性。2,4,6-三苯基硫代吡喃盐 F (图 6.133)的吸收波长在 581nm,没有敏化产生单重态氧的能力。而用 Se、Te 代替氧原子后,吸收红移至 600nm 以上,同时可以敏化产生单重态氧,但 $\Phi(^1O_2)<0.1$。

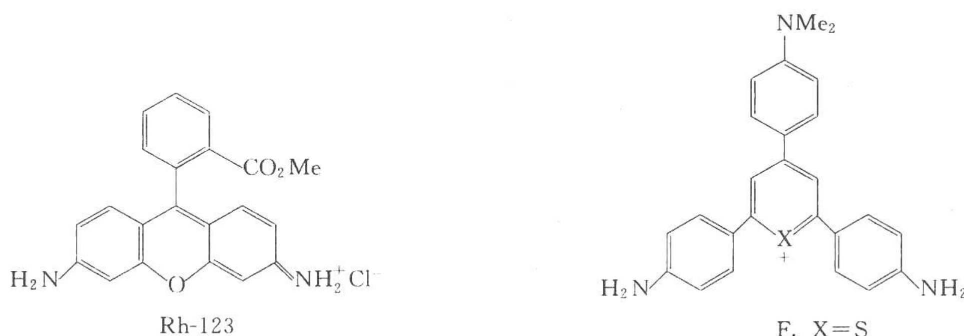


图 6.133 罗丹明 123 和三苯基硫代吡喃衍生物的结构

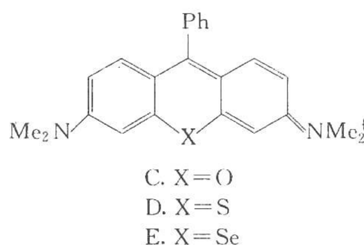


图 6.134

上述各类阳离子型染料都具有对线粒体的较高选择性,因此是 PDT 研究中引人注目的研究对象。但目前已有的这类化合物或者只显示出对癌细胞的暗毒性,或虽在环内引入硫硒等原子及卤素重原子取代基以后具有了一定的光敏产生单重态氧的能力,但吸收波长仍较短,多仍未在光疗窗口之内;产生单重态氧的效率较低;暗毒性较高,在细胞内的光疗有效剂量与毒性剂量的差别较小。这些因素都限制了它们在 PDT 中作为光敏剂的应用,需要在今后的研究中解决。

3) 过渡金属络合物

除了上述四吡啉环类的金属配合物以外,一些以较简单的含氮杂环作为配体的单核或双核过渡金属配合物也是有希望的 PDT 光敏剂[525~526]。其中一部分不仅具有较高的敏化单重态氧产生的能力,而且可以通过单电子转移反应对肿瘤细胞进行第一类氧化损伤。它们的另一个优点是可以在细胞内通过静电相互作用、憎水相互作用、插入碱基对或共价键连接而与 DNA 结合,从而在光照时造成 DNA 损伤。

研究较多的是钌(Ru)和锇(Os)的配合物。使用的配体种类很多,代表性的如联吡啶(bpy)、联吡嗪(bpz)、1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯(hat)、1,4,5,8-四氮杂菲(tap)等。

钌和锇的这些配合物激发时,金属 d 轨道中的一个电子向配体的 π^* 轨道跃迁,此种金属-配体电荷转移(MLCT)跃迁产生的激发单重态高效地(量子产率为 1)转变为 MLCT 的激发三重态(^{3}MLCT),后者可经能量转移或电子转移产生单重态氧或自由基物

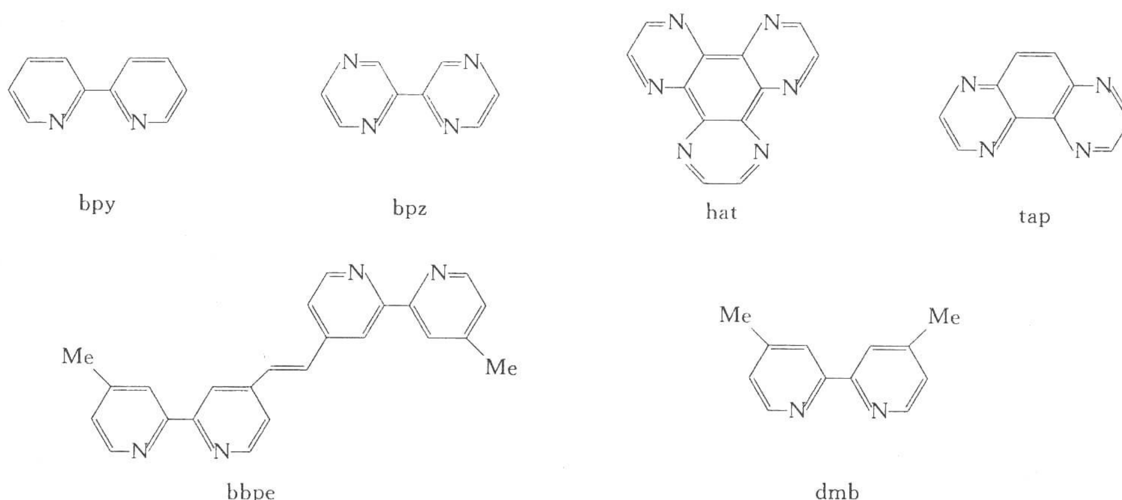


图 6.135　过度金属配合物的常见配体

种，发挥光疗作用。它也可经辐射或无辐射跃迁回到基态，或经热活化转变为能量较高的以金属为中心的 MC 激发三重态(^{3}MC)，而^{3}MC 则经快速的无辐射跃迁回到基态[527]。为具有较好的光疗效果，配合物应有较长的三重态寿命和较低的单重态能量(以减少^{3}MLCT 态与^{3}MC 态的混合，降低无辐射衰变的速度)。

改变配体或金属离子可以调节配合物的光物理性质，产生单重态氧的能力以及^{3}MLCT 的氧化还原电位。^{3}MLCT 作为激发态，既是比基态更强的电子受体，又是比基态更好的电子给体，因此，^{3}MLCT 可通过第一类氧化过程产生羟基自由基等活性物种，或与 DNA(主要是其中的鸟嘌呤碱基)进行 SET，而对 DNA 进行损伤。

较长的^{3}MLCT 寿命是高效产生单重态氧的前提。已经发现，通过构建桥连的双功能配体以扩大配体的共轭体系，合成成双核配合物，可以有效降低^{3}MLCT 的能量，减少它与高能量的^{3}MC 态的混合，从而抑制经^{3}MC 的无辐射跃迁，而大幅提高^{3}MLCT 的寿命[528～530]。例如，应用烯键和炔键桥连的联吡啶(bpy)配体(如 bbpe，见图 6.135)构建的双核 Ru(Ⅱ)配合物，具有比用单功能配体(如 dmb)制备的单核配合物更长的三重态寿命[528～529]。

为了提高配合物的^{3}MLCT 态的电子受体能力，应使用较为缺电子而氧化电位更高的配体，如 bpz、hat 和 tap 等。此时配合物引发第一类氧化的能力更强。

钌、锇等过渡金属与上述含氮杂环的配合物与四吡咯环衍生物及其金属配合物相比，虽然具有可同时进行第一类和第二类氧化，并具有与 DNA 结合的能力等特点，但目前已合成的配合物吸收波长都较短。联吡啶钌[$Ru(bpy)_3^{2+}$]本身的 MLCT 吸收带在 451nm，其他单功能配体与钌的配合物吸收光谱也在这一波长附近，不超过 500nm。应用上述桥连双功能配体构成双核配合物时，吸收常可红移，可达 500nm 以上，但仍在光疗窗口之外。这是这些过渡金属配合物尚未在 PDT 中得到实际应用的原因。

4）醌类光敏剂[531]

醌类化合物有很高的系间穿越量子产率和三重态产量，很多是单重态氧的高效敏化剂。同时醌类又有较高的单电子氧化还原活性，这些使它们在 PDT 光敏剂的研究中受到关注。

目前已研究较多的是两类天然的多环醌类第二代光敏剂：竹红菌素（hypocrellins）[532~535]和金丝桃素（hypericin，HYH_2）。

竹红菌（*Hypocrella bambuase*，药用名竹砂仁）是肉座菌科小肉座菌属的一种真菌，产于我国云南、四川和西藏的云杉或冷杉林中，也寄生于箭竹属竹子，生长于竹节或近竹节处，新鲜时表面呈粉红色或浅肉色，内部则为粉红至深红色。从中可分离提取出两种苝醌（perylenequinone）类化合物竹红菌甲素（hypocrellin A，HAH_2）和竹红菌乙素（hypocrellin B，HBH_2）（图 6.136）。两者都是深红色化合物。其中甲素（HAH_2）可看成是对乙素（HBH_2）中七节环上的双键加水而得。竹红菌在中国传统医学中久已用作药物，治疗风湿性关节炎，胃病和与细菌感染有关的皮肤病[536~537]。近年来发现，它们有很强的光动态作用，具有抗包括艾滋病毒（HIV）在内的若干种病毒和抗肿瘤生物活性，最近又发现它们也具有抗菌活性，是有希望的 PDT 光敏剂。

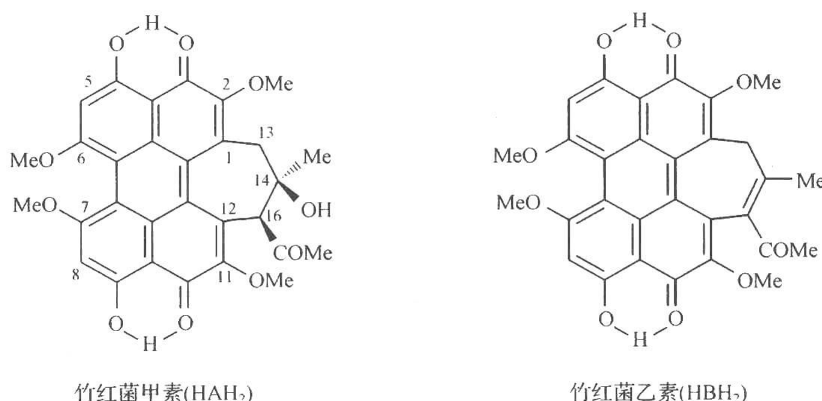


图 6.136　醌类光敏剂

HAH_2 和 HBH_2 都有两个在碱性溶液中可离解、在酸性溶液中可质子化的酚羟基，因此它们的吸收光谱与溶液的 pH 有关。在酸性和中性缓冲溶液中，HAH_2 吸收光谱中的三个吸收峰，分别在 465nm($\lg\varepsilon=4.33$)、542nm($\lg\varepsilon=4.01$)和 594nm($\lg\varepsilon=3.98$)左右。而在碱性溶液中，由于两个羟基随 pH 加大而逐渐去质子化，3 个吸收带都发生红移，HAH^-（在 pH=9.43 时）的吸收极大在 474nm($\lg\varepsilon=4.30$)、588nm($\lg\varepsilon=3.91$)和 631nm($\lg\varepsilon=3.92$)，在 pH=12.1 时，HAH_2 已转变为 HA^{2-}，3 个吸收极大在 479nm($\lg\varepsilon=4.30$)、589nm($\lg\varepsilon=3.91$)和 637nm($\lg\varepsilon=4.03$)[538]。而 HBH_2 在中性缓冲水溶液中的吸收光谱中，3 个吸收极大在 458nm($\lg\varepsilon=4.33$)、540nm($\lg\varepsilon=3.98$)和 580nm($\lg\varepsilon=3.14$)[533]。

HAH_2 和 HBH_2 都有很强的光敏产生单重态氧的能力。HAH_2 在乙醇和乙腈溶液中敏化产生单重态氧的量子产率[$\Phi(^1O_2)$]分别为 0.88 和 0.79，而在碱性乙醇-水溶液中，HAH^- 和 HA^{2-} 敏化产生单重态氧的量子产率为 0.85。HBH_2 在中性乙醇和乙腈中的 $\Phi(^1O_2)$ 分别为 0.70 和 0.68，在碱性乙醇-水溶液中则 HBH^- 和 HB^{2-} 的 $\Phi(^1O_2)$ 为 0.66[539]。在乙腈溶液中 HAH_2 和 HBH_2 的激发三重态的氧化电位为−0.11V(NHE)而基态氧的还原电位为−0.32V(NHE)，与基态氧直接进行电子转移产生超氧负离子基是热力学上不利的吸热过程。因此它们的光动态效应可能主要经第二类过程进行。但在体内生理条件下，如果在激发态附近存在可作为电子给体的生物分子如某些易氧化的氨

基酸等，则 HAH_2 和 HBH_2 的激发三重态 可与它们进行电子转移产生 $HAH_2^{\cdot-}$ 和 $HBH_2^{\cdot-}$，它们可再与分子氧进行电子转移，产生 $O_2^{\cdot-}$。此时，第一类过程也可起作用。

竹红菌素的很强的光动态效应的应用已得到很多研究。已研究它们作为抗病毒剂用于血液制品的处理，用作对抗一系列癌细胞的 PDT 光敏剂。它们的荧光性质使它们也可用作检测肿瘤组织的荧光指示剂。但竹红菌素在 PDT 中的广泛应用目前还受到一些限制：它们仍需要从天然产物中分离提取获得，限制了大量和廉价的供应，而目前尚无较为简单实用的合成方法；水溶性很差，在生理条件下溶解度小，因此不便于静脉注射给药；吸收波长基本在 600nm 以下，不在光疗窗口以内。为了克服水溶性差和吸收波长较短的缺点，已有很多对 HAH_2 和 HBH_2 进行结构改造的工作，例如，在母环上引入一个或数个氨基、羟基、羧基、磺酸根、胍基、巯基、亚胺盐等极性基团以改善其水溶性；通过 17 位上羰基的亚胺化或烯化扩大共轭体系，使吸收红移等[539～542]。最近报道了用氨基己酸对 17 位羰基进行亚胺化和在 2-位碳上导入氨基后与肽链相连接，可以使长波吸收极大从 465nm 左右红移到 620nm 左右，而且对含易氧化的酪氨酸和色氨酸的肽链衍生物，由于光照时可发生分子内电子转移，使苝醌母环转变为半醌负离子自由基，产生超氧负离子基的能力增强，使敏化剂具有较强的进行第一类氧化的能力。同时，引入肽链也加强了光敏剂对 DNA 的亲和性，使这类竹红菌素衍生物不仅在有氧条件下对 DNA 表现出比 HBH_2 更强的光损伤能力，而且在无氧条件下也表现出明显的通过第一类过程损伤 DNA 的活性[543]。此外，把 HAH_2 与不具备低能量激发态的三价稀土金属(Sc、Y、La、Gd 和 Lu)离子络合而形成配位化合物敏化剂，水溶性增大，长波吸收极大红移到 620nm 左右，吸收强度加大，而且具有很高的单重态氧产生效率。同时，对 DNA 的亲和性也增加[544]。

对竹红菌素的这些结构改造，将有助于竹红菌素在 PDT 中作为光敏剂的临床应用以及开发它们在光化学疗法中的新的应用领域。在竹红菌素光敏剂的研究方面，从 20 世纪 80 年代以来，我国化学家和生物学家进行了大量工作，取得了很多有意义的成果。

金丝桃素(hypericin，HYH_2)是另一类重要的醌类 PDT 光敏剂。它具有菲并苝醌(phenanthroperylenequinone)或萘并二蒽酮(naphthodianthrone)的母环，化学全名为 1，3，4，6，8，13-六羟基-10，11-二甲基菲并[1，10，9，8-opqra]苝-7，14-二酮。HYH_2 也是天然产物。它是藤黄科金丝桃属(*Hypericun* L.)植物贯叶连翘(*Hypericum perforatum*，在欧洲又称为圣约翰草，St. John's wort)全株提取物中的一个成分，在干植物中的含量小于 0.05%[545]。金丝桃属植物有四百多种，分布于世界各地，其中我国有五十多种。它们也都含有金丝桃素 HYH_2(图 6.137)。HYH_2 除可从植物中提取外，亦可从大黄素人工合成[545～549]。金丝桃属植物提取物在欧洲长期用为抗抑郁剂和用于疗伤。在我国传统医学中，贯叶连翘用于止血、疗伤、解毒、祛风湿等。20 世纪 80 年代以来，发现金丝桃素 HYH_2 具多种抗病毒活性和抗肿瘤活性，并研究了 HYH_2 的光动态效应与这些生物活性的关系，使 HYH_2 成为一个很有应用前景的 PDT 光

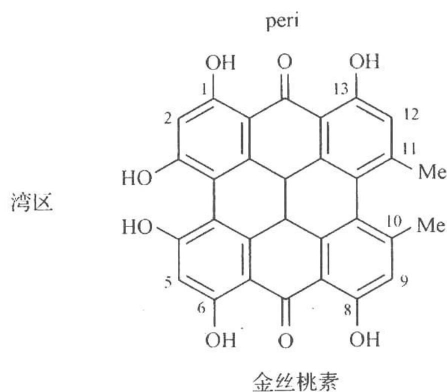


图 6.137　金丝猴素

敏剂[550]。

在生理条件(pH 约为 7)下,HYH_2 以湾区(bay area)的一个羟基离解的负离子的钾盐形式($HYH^- K^+$)存在。在碱性条件下,可继续离解为 HY^{2-}。与此相应的 HYH_2, HYH^- 和 HY^{2-} 的 pK_a 分别为 1.0、7.2 和 11.5[546,551]。

HYH_2 在甲醇中的吸收光谱有两个吸收极大,分别在 548nm 和 590nm。HYH_2 敏化产生单重态氧的能力比竹红菌素 HAH_2 和 HBH_2 都要差。在 DMSO 中,HYH_2 光敏产生单重态氧的量子产率为 0.34,但由于其激发三重态氧化电位较低(−0.67V,MeCN,NHE),可以与基态氧发生电子转移而产生 $O_2^{\overline{\cdot}}$ 并由之产生羟基自由基等 ROS。因此,HYH_2 是比 HAH_2 和 HBH_2 更强的第一类光损伤剂,它在缺氧条件下对细胞的损伤能力较强。与 HAH_2 和 HBH_2 相比,HYH_2 在肿瘤细胞内集聚的选择性也较好。

HYH_2 的光毒性的另一个可能原因是它在激发态时酸性升高,离解出质子后使细胞内的 pH 下降。

应用 HYH_2 为光敏剂可引起癌细胞的凋亡和坏死。在较低的光敏剂浓度和较低的光照剂量下,常引起细胞凋亡,而在较大的光敏剂浓度和较高光照剂量时,则引起坏死。

HYH_2 亦可用于血液制品的去污染处理,它还可以增加肿瘤放射疗法的选择性。

金丝桃素作为 PDT 光敏剂的缺点也是吸收波长仍较短,没有大于 600nm 的吸收极大,同时水溶性较差。为了克服这些缺点,很多研究工作正致力于对金丝桃素进行结构改造,以合成对 PDT 而言性能更好的"第二代"金丝桃素光敏剂[552]。

5)量子点作为光敏剂和光敏剂载体及能量给体

量子点(quantum dot,QD)是由一种半导体核被另一种具有更大光谱带隙的半导体外壳包裹而形成的新型纳米晶体。QD 的内核一般由第Ⅱ和第Ⅳ族元素(最常用的是 CdSe)或第Ⅲ族与第Ⅴ族元素(如 InP)结合构成。而外壳则为高带宽材料如 ZnS。QD 的典型大小为 1～10nm,与一般生物分子的典型大小 1～20nm 很接近,因此可与生物分子有较好的相互作用[553~556]。

QD 作为无机荧光物质,具有一些特有的光学性质,使之很适于用作 PDT 中光敏剂的载体和能量给体。

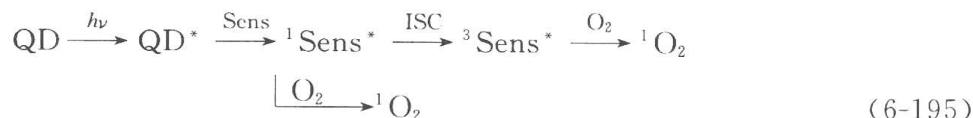
(1) QD 具有较大的跃迁偶极矩,因此对光有很高的吸收强度,而吸收谱带又很宽,因此可在较大范围内选择激发波长。

(2) QD 具有发射波长取决于微粒大小的狭窄而对称的发射带,发射频率很高,量子产率在 50%以上。可通过控制 QD 的成分和微粒大小来调节发射波长,一般为 450～850nm。发射与吸收带之间的 Stokes 位移很大。

(3) 具有很高的光稳定性。

此外,QD 的表面性质易于改造,并可与生物分子相连接。

把 QD 用作 PDT 光敏剂载体时,先激发 QD,激发态 QD 与光敏剂(Sens)进行 Föster 机制的能量转移,产生后者的激发态,再敏化产生单重态氧。QD 激发态直接与基态氧进行能量转移的效率不会很高,但可能对单重态氧的产生有较小的贡献[式(6-195)]。



$$QD \xrightarrow{h\nu} QD^* \xrightarrow{Sens} {}^1Sens^* \xrightarrow{ISC} {}^3Sens^* \xrightarrow{O_2} {}^1O_2$$
$$QD^* \xrightarrow{O_2} {}^1O_2 \qquad (6\text{-}195)$$

为使 QD 激发态与光敏剂的能量转移具有高效率，应使 QD 的发射光谱与光敏剂的吸收光谱有较好的交盖。

要使 QD 在机体生理环境中作为较好的光敏剂载体，需对 QD 的表面进行改造使其具有亲水性，并具有通过静电相互作用，吸收，共价键生成等方式与光敏剂分子相连接的能力[553, 557]。改进 QD 表面的亲水性可通过硅化[558]，与双官能分子反应（以憎水的官能团如巯基与 QD 表面相连，而以亲水基团外露）[559]，以及把 QD 包裹于多肽和磷脂胶束中等方法实现[558, 560]。目前效果较好的把 QD 与光敏剂连接的方法是通过共价连接[558, 561]。

PDT 中要求激发光的波长在光疗窗口范围（620～850nm）内，而 QD 具有连续而较宽的吸收带，且吸收带的波长可通过控制粒子的成分与大小而在从紫外直至近红外的范围内可调，这就为对同一光敏剂选择不同波长进行激发创造了条件。例如，合金型的三组分 QD（Cd、Se、Te）比两组分 QD 具有更宽和更强的吸收（吸收带延伸至 700nm 以上）[556]，而已有的第一代和第二代光敏剂很少有在近红外区有较强吸收的。

虽然 QD 作为光敏剂载体具有吸收强度高（可用较低的照射剂量），与光敏剂能量转移效率高等优点，但对与 QD 结合的光敏剂的研制还只进行了几年，只有少数几个体系已被合成和研究。在 QD 的表面改造、与光敏剂的结合方式、QD 结合的光敏剂向细胞和组织的传输和对病毒组织的选择性集聚等方面都需进行深入研究。此外，目前对纳米微粒在体内的潜在毒性及纳米离子表面可能引起的生化反应等仍缺乏深入了解，也是限制 QD 在近期用于 PDT 的因素。

与 QD 作为载体相似的另一个新进展是利用光子上转换纳米粒子（photon upconverting nanoparticle，PUNP）作为光敏剂载体用于 PDT[562]。光子上转换物质可通过多光子激发把低能量光转变为高能量光。因此它们可以吸收红外辐射，而发射可见光。利用这一性质，可把光敏剂负载于 PUNP，用红外光照射，由 PUNP 吸收，然后光敏剂吸收由 PUNP 发出的可见光，从而间接激发只在可见光区有强吸收的各种光敏剂。最近报道了用 $NaYF_4:Yb^{3+}$，Er^{3+} 纳米粒子为 PUNP，在其表面上覆盖一层包裹有光敏剂部花青 540（merocyanine 540，M-540）的多孔硅胶，同时把对靶细胞表面表达抗原为特异性的抗体也共价连接于纳米粒子表面上，以通过抗原-抗体特异性相互作用把纳米粒子连接到靶细胞上。用 974nm 的红外光照射纳米粒子，PUNP 经多光子激发后发出约 537nm 和 635nm 的辐射，而这与光敏剂 M-540 的吸收波长匹配。M-540 吸收 PUNP 的辐射而激发，并敏化单重态氧的产生，对邻近的靶细胞造成氧化损伤。用上述光敏体系对某些癌细胞进行了试管内实验，并取得了明显的杀灭癌细胞的效果。

这一新策略的优点是：

（1）可用对皮肤和组织穿透深度最大的红外波长进行照射，为 PDT 应用于较深和较大的病变组织提供了可能。

（2）光敏剂可经抗体-抗原相互作用高度专一性地到达靶分子部位。

（3）扩大了可用的光敏剂的范围。

第三代光敏剂

为了改进多数第二代光敏剂水溶性较差、不便于经静脉注射给药和经血流输送，在水溶液中又容易缔合的不足，并提高光敏剂在肿瘤组织中集聚的选择性，近年来又设计合成

了一些把第二代光敏剂与一些起输运作用的载体连接起来的新型光敏剂[563]，有时把它们称为“第三代”光敏剂。这些起输运作用的载体可分为两类。一类是被动性输运载体。这些载体可为：可生物降解的聚合物微球和亲水高聚物(通过共价键与光敏剂连接)，油性分散剂，溶酶体等[564]。也有报道把光敏剂外围与树枝状基团连接，使光敏剂包裹于后者的亲脂环境中，但在树枝状结构的外围，又引入大量亲水极性基团，以增加亲水性[565]。这些体系促进了光敏剂的扩散和经细胞吞噬作用的吸收。另一类则是对病变细胞表面的某些特定受体或抗原有高度亲和性的物种，如脂蛋白和单克隆抗体，可称为主动性输运载体[566~567]。由于肿瘤细胞的表面都具有显著增加的低密度脂蛋白受体，因此把脂蛋白与光敏剂非共价连接地混合后再使用，可提高光敏剂在肿瘤组织中的选择性集聚。在动物实验中，脂蛋白-光敏剂的混合使用表现了比单独使用光敏剂更强的光动态效应。此外，肿瘤细胞与正常细胞不同，对某些特定抗原和癌蛋白(oncoprotein)有更高的表达，因此把对抗肿瘤细胞中特定抗原的单克隆抗体与光敏剂用共价键连接，可选择性地把光敏剂输送和集聚于此类肿瘤细胞中。一些抗体-光敏剂制剂已在试管内和动物实验中表现了在肿瘤组织中集聚的高选择性和更好的光动态效应[568]。

光敏剂设计的另一个方向是把它们与其他抗癌化疗药物连接起来，如把与抗癌药顺铂结构相似的一些铂配合物经共价键连接于卟啉类光敏剂的母环外围。顺铂虽对 DNA 有亲和性，但它在肿瘤组织中集聚的选择性低。与卟啉等光敏剂连接后，可提高铂配合物对癌细胞的选择性，并把光疗与化疗结合起来，产生协同的治疗作用[569~570]。

3. 光动态疗法的作用机制

在光动态疗法中，光敏剂可经局部皮肤施用、静脉注射或口服使用。在输入光敏剂后，间隔一段时间，待其在肿瘤细胞组织中达到最高浓度后，用与该光敏剂吸收极大相匹配的波长的光进行照射。照射光强和持续时间都取决于光敏剂的性质和浓度，以及肿瘤组织的类型、部位、大小等性质。如对 photofrin，静脉注射光敏剂(剂量为 0.5～5mg/kg 体重)后，一般间隔 24～72h 后，用红光对靶部位进行照射。取决于肿瘤性质，照射光强一般为 100～200 J/cm^2，照射可进行一次或多次[490, 493,571]。

一个光敏剂能否成功用于 PDT 的关键之一是它在肿瘤组织和正常组织之间的分布是否有较高的选择性。一个好的 PDT 光敏剂应能被选择性地输运和集聚于肿瘤组织中，而尽可能少地进入正常组织，并能在病变组织中比在正常组织中滞留更长时间，以保证光照时能最大限度地杀灭肿瘤细胞而只最低限度地影响正常组织。目前已获批准临床应用的光敏剂如 photofrin 和 ALA 等，以及正在研究中的很多第二代光敏剂都显出可优先集聚于肿瘤组织的一定的选择性。这是由于癌变组织通常都含有更多的脂质体，它们的细胞壁也比正常组织的更具亲脂性，而光敏剂一般也都具有亲脂性。此外，癌组织的通漏的脉管系统有助于光敏剂的渗透，而淋巴系统的发育不全或淋巴功能障碍又导致淋巴引流不畅，这些都有助于光敏剂选择性地进入和集聚于肿瘤组织中[458]。

光敏剂的性质也影响它们的传输途径和在肿瘤细胞中的分布部位[490, 493]。亲脂性的光敏剂容易透过细胞壁并存留于线粒体和质膜等亚细胞结构中，而亲水性光敏剂如多磺化的卟啉、酞菁等则停留于肿瘤组织的脉管中或经饮液作用吸收并留存于溶酶体等细胞器中。光敏剂的留存位置与其可造成的损伤的性质有很大关系。因为在生理条件下，单

重态氧的寿命约为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ s，它在细胞中能扩散的距离仅为 0.1～0.2μm。

在 PDT 中，单重态氧和其他 ROS 的生物靶分子是含有不饱和脂肪酸的脂质（如不饱和三酰基丙三醇、胆甾醇、磷脂）、蛋白质中的氨基酸端基（主要是色氨酸，组氨酸，酪氨酸，蛋氨酸等）以及核酸（主要是鸟嘌呤碱基）。对这些靶分子的氧化导致质膜和线粒体、溶酶体等的膜的直接损伤，并引起细胞的凋亡和坏死[572]。ROS 对肿瘤组织的脉管系统的损伤导致血流郁滞，引起细胞营养输送阻滞和缺氧，也是 PDT 的作用机制之一，这还对抑制肿瘤的复发起重要作用[490,493,572,573]。此外，细胞损伤刺激的急性免疫反应也是 PDT 的疗效作用的一部分[574,575]。因而，ROS 引起的直接细胞坏死和凋亡，对肿瘤组织脉管系统的损伤以及引发的免疫反应是目前已知的 PDT 产生治疗作用的几个途径。

PDT 的研究正处于十分活跃的阶段，虽然已获正式批准用于临床治疗的光敏剂还只有 photofrin、ALA、Foscan（temoporphin）等几种，但为数甚多的第二代光敏剂已在临床实验中取得较好的效果。很多第三代光敏剂也已设计和合成，并在进行试管内和动物实验中。激光光源和光导纤维的应用也为 PDT 对肿瘤组织进行高度选择性治疗而不殃及健康组织提供了新的可能。这些进展已经使 PDT 作为肿瘤和非肿瘤疾病的一个选择治疗方法日益得到承认。但目前 PDT 在临床上的应用主要还限于用作癌前病变和早期癌变以及浅表性肿瘤的治疗或用作晚期肿瘤的姑息治疗。要使 PDT 真正成为肿瘤治疗中的一线疗法，以及把 PDT 用于一些深部的或解剖学上更为复杂的部位（如腹腔和胸腔内）的肿瘤的治疗，则仍需对 PDT 中各个环节的机制，如光敏剂在体内的传输和分布的机制，光动态效应的治疗机制等有更为深入的了解，并需要更为大量的对各种病变的临床实验结果的积累，以及以这些知识为基础而设计的更为改进的精良细致的治疗方法，包括针对病种合理选择光敏剂及其施用方法、药物和光照剂量，以及如何与其他治疗方法配合等。

PDT 与其他肿瘤治疗方法如放疗、化疗、手术切除等相比，有一定的优点。它技术简单，是侵入性很小的治疗方法。它基本上是一种对肿瘤组织的选择性疗法，对身体其他部分损害轻微，对全身的系统毒性小。它可以在同一部位反复多次地进行，也可以与上述其他疗法配合，在其他方法之前或之后进行，以增进疗效。与化疗和放疗这些方法中导致免疫抑制相比，PDT 一般导致免疫反应，增加治疗效果。

参考文献

[1] Moore C E. Ionization potentials and ionization limits derived from the analyses of optical spectra. Natl Stand Ref Date Ser. Natl Beau Stand, 1970. 34

[2] Kasha M. Singlet oxygen electronic structure and energy transfer. *In*: Frimer A A. Singlet O_2. Boca Raton: CRC, 1985. 1～11

[3] Kasha M, Brabham D E. Singlet oxygen electronic structure and photosensitization. *In*: Wasserman H H, Murray R W. Singlet oxygen. New York: Academic Press, 1979. 1～33

[4] Raymond Y N H, Liebman J F, Valentine J S. Overview of the energetics and reactivity of oxygen. *In*: Foote C S, Valentine J S, Greenberg A et al. Active oxygen in chemistry (Structure Energetics and Reactivity in Chemistry Series 1995, 2). New York: Chapman & Hall, 1995. 1～23

[5] Arnold S J, Kubo M, Ogryzlo E A. Relaxation and reactivity of singlet oxygen. Adv Chem Ser, 1968, 77: 133

[6] Schmidt R. Quantitative determination of $^1\Sigma_g^+$ and $^1\Delta_g$ singlet oxygen in solvents of very different po-

larity, general energy gap law for rate constants of electronic energy transfer to and from O_2 in the absence of charge transfer interactions. J Phys Chem A, 2006, 110: 2622～2628

[7] Walling C. Autoxidation. *In*: Structure energetics and reactivity in chemistry series. New York: Chapman & Hall, 1995, 2: 24～65

[8] Howard J A. Homogeneous Liquid-Phase Autoxidations. In: Kochi J K. Free radical. New York: John Wiley & Sons, Vol. 2, Chapter 12 1973

[9] Simic M G. Free radical mechanisms in autoxidation processes. J Chem Edu, 1981, 58: 125～131

[10] Suresh A K, Sharma M M, Sridhar T. Engineering aspects of industrial liguid-phase air oxidation of hydrocarbons. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 3958～3997

[11] Carlsson D J, Robb J C. Liquid-phase oxidation of hydrocarbons, liquid-phase oxidation of hydrocarbons, Part 4—Indene and tetralin: occurrence and mechanism of the thermal initiation reaction with oxygen. Trans Faraday Soc, 1966, 62: 3403～3415

[12] Bromberg A, Muszkat K A. Oxidation of 4a,4b-dihydrophenanthrenes. I. Kinetics of the thermal reaction of 9,10-cyclopentano-4a,4b-dihydrophenanthren with oxygen. J Am Chem Soc, 1996, 91: 2860～2866

[13] Kiefer H R, Traylor T G. Di-tert-butyl hyponitrile, a convenient source of t-butoxy radicals. Tetrahedron Lett, 1964, 5: 6163～6168

[14] Hook S C W. 2,2,3,3-Tetraphyenlbutane. True head-to-head "Ethane" dimer. Tetrahedron Lett, 1975, 16: 3321,3322

[15] Overbergrer C G, Buketch H, Finestone A B et al. Azo-bis nitriles, the decomposition of azo compounds derived from cycloalkanones, an accurate measure of differences in ring strain. J Am Chem Soc, 1953, 75: 2078～2082

[16] Russel G A. Deuterium-isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of peroxy radicals. J Am Chem Soc, 1957, 79: 3871

[17] Howard J A, Ingold K U. Self-reaction of sec-butylperoxy radicals, confirmation of the russell mechanism. J Am Chem Soc, 1968, 90: 1056

[18] Bartlett P D, Guaraldi G. Di-tert-butyl trioxide and di-tert-butyl tertoxide. J Am Chem Soc, 1967, 89: 4799

[19] Miyamoto S, Martinez G R, Medeiros M H G et al. Singlet molecular oxygen generated from lipid hydroperoxides by the russell mechanism: studies using ^{18}O-labeled linoleic acid hydroperoxide and monomol light emission measurements. J Am Chem Soc, 2003, 125: 6172～6179

[20] Kanofsky J R. Singlet oxygen production from the reactions of alkylperoxy radicals, Evidence from 1268nm chemiluminescence. J Org Chem, 1986, 51: 3386～3388

[21] Belyakov V A, Vasil′ev R F. Photochem. Photobiol, 1970, 11: 179

[22] Mendenhall G D, Sheng X C, Wilson T. Yields of excited carbonyl species from alkoxyl and from alkylperoxyl radical dismutations. J Am Chem Soc, 1991, 113: 8976～8977

[23] Thomes R, Dexter M, King R E. Antioxidants, Polymers. *In*: Seidel A. Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology. 5th Ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc,2000

[24] Pospisil J, Nespurek S. Chain-breaking stabilizers in polymers: the current status. Polym Degrad Stab, 1995, 49: 99～110

[25] Pospisil J. Chemical and photochemical behavior of phenolic antioxidants in polymer stabilization: a state of the art report, Part II. Polym Degrad Stab, 1993, 39: 103～115

[26] Pospisil J. Chemical and photochemical behavior of phenolic antioxidants in polymer stabilization - a

state of the art report, Part I. Polym Degrad Stab, 1993, 40: 217～232

[27] Heberger K, Lopata A, Mueller J. Linear free energy relationships for peroxy radical - phenol reactions. Influence of the para substituent, the ortho-di-tert-butyl groups and the peroxy radical. Int J Chem Kinet, 1989, 21: 1181～1193

[28] Denisov E T, Denisova T G. Handbook of antioxidants, bond dissociation energies, rate constants, activation energies and enthalpies of reactions. Boca Raton: CRC, 1999

[29] Snelgrove D W, Lusztyk J, Banks J T et al. Kinetic solvent effects on hydrogen-atom abstractions: reliable, quantitative predictions via a single empirical equation[1]. J Am Chem Soc, 2001, 123: 469～477

[30] Pokorny J. Are natural antioxidants better - and safer - than synthetic antioxidants? Eur J Lipid Sci Technol, 2007, 109: 629～642

[31] Balasundram N, Sundram K, Samman S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. Food Chem, 2006, 99: 191～203

[32] Burton G W, Ingold K U. Vitamin E: application of the principles of physical organic chemistry to the exploration of its structure and function. Acc Chem Res, 1986, 19: 194～201

[33] Schneider C. Chemistry and biology of vitamin E. Mol Nutr Food Res, 2005, 49: 7～30

[34] Nam T G, Rector C L, Kim H Y et al. Tetrahydro-1,8-naphthyridinol analogues of alpha-tocopherol as antioxidants in lipid membranes and low-density lipoproteins. J Am Chem Soc, 2007, 129: 10211～10219

[35] Pospisil L. Aromatic and heterocyclic amines in polymer stabilization. *In*: Advances in Polymer Science. Springer, 1999, 124: 87～189

[36] Step E N, Turro N J, Gande M E et al. Mechanism of polymer stabilization by hindered-amine light stabilizers (HALS), model investigations of the interaction of peroxy radicals with HALS amines and amino ethers. Macromolecules, 1994, 27: 2529～2539

[37] Smoliak L Y, Prokopchuk N R. Estimation of parameters that correlate molecular structure of hindered amines with their stabilizing efficiency. Polym Degrad Stab, 2003, 82: 169～172

[38] Habicher W D, Bauer I, Pospisil J. Organic phosphites as polymer stabilizers. Macromol Symp, 2005, 225: 147～164

[39] Waynick J A. The development and use of metal deactivators in the petroleum industry: A Review. Energy Fuels, 2001, 15: 1325～1340

[40] Pospisil J, Klemchuk P P. Oxidation inhibition in organic materials. Vol. 1 Boca Rotan: CRC, 1990

[41] Pierini M, Punta C. New developments in peroxidation of polyunsaturated fatty acids. Lett Org Chem, 2006, 3: 91～97

[42] Min B, Ahn D U. Mechanism of lipid peroxidation in meat and meat products - A review. Food Sci Biotechnol, 2005, 14: 152～163

[43] Rouzer C A, Marnett L J. Mechanism of free radical oxygenation of polyunsaturated fatty acids by cyclooxygenases. Chem Rev, 2003, 103: 2239～2304

[44] Cheng Z, Li Y. What is responsible for the initiating chemistry of iron-mediated lipid peroxidation: An Update. Chem Rev, 2007, 107: 748～766

[45] Gardner H W. Oxygen radical chemistry of polyunsaturated fatty acids. Free Radcal boil Med, 1989, 7: 65～86

[46] Porter N A. Mechanisms for the autoxidation of polyunsaturated lipids. Acc Chem Res, 1986, 19: 262～268

[47] Porter N A. Chemistry of lipid peroxidation. Methods Enzymol, 1984, 105: 273~282

[48] Gordon M H. The development of oxidative rancidity in foods. Antioxidants in Food, 2001, 7~21

[49] Van Gorkum R, Bouwman E. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. Coord Chem Rev, 2005, 249: 1709~1728

[50] Porter N A. Alkyl hydroperoxides. *In*: Ando W. Organic peroxides. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1992, 101~156

[51] Thurman C. Phenol. Kirk-othmer encycl. Chem Technol, 1982, 17: 373~384

[52] Suprun W Y, Opeida J. Studies on the autoxidation of arylalkenes. Chem Eng Technol, 2006, 29: 1253~1261

[53] Mayo F R. Free radical autoxidations of hydrocarbons. Acc Chem Res, 1968, 1: 193~201

[54] Drago R S. Homogeneous metal - catalyzed oxidations by molecular oxygen. Coord Chem Rev, 1992, 117: 185~213

[55] Fabian I, Csordas V. Metal ion catalyzed autoxidation reactions: kinetics and mechanisms. Adv Inorg Chem, 2003, 54: 395~461

[56] De Nooy A E J, Besemer A C, Van Bekkum H. On the use of stable organic nitroxyl radicals for the oxidation of primary and secondary alcohols. Synthesis, 1996, 1153~1174

[57] Sheldon R A, Arends I W C E. Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals. J Mol Catal A: Chem, 2006, 251: 200~214

[58] Amorati R, Lucarini M, Mugnaini V et al. Hydroxylamines as oxidation catalysts: thermochemical and Kinetic Studies. J Org Chem, 2003, 68: 1747~1754

[59] Koshino N, Cai Y, Espenson J H. Kinetic study of the phthalimide N-oxyl (PINO) radical in acetic acid. hydrogen abstraction from C-H bonds and evaluation of O-H bond dissociation energy of N-hydroxyphthalimide. J Phys Chem A, 2003, 107: 4262~4267

[60] Minisci F, Recupero F, Cecchetto A et al. Mechanisms of the aerobic oxidation of alcohols to aldehydes and ketones, catalysed under mild conditions by persistent and non-persistent nitroxyl radicals and transition metal salts - polar, enthalpic, and captodative effects. Eur J Org Chem, 2004, 109~119

[61] Yoshino Y, Hayashi Y, Iwahama T et al. Catalytic Oxidation of Alkylbenzenes with Molecular Oxygen under Normal Pressure and Temperature by N-Hydroxyphthalimide Combined with $Co(OAc)_2$. J Org Chem, 1997, 62: 6810~6813

[62] Rychnovsky S D, Vaidyanathan R, Beauchamp T et al. AM1-SM2 calculations model the redox potential of nitroxyl radicals such as TEMPO. J Org Chem, 1999, 64: 6745~6749

[63] Kishioka S, Yamada A. One-electron redox reaction of di-tert-butyl nitroxide at platinum electrode in acetonitrile. Electrochim. Acta, 2005, 51: 462~466

[64] Sheldon R, Arends I W C E, ten Brink G-J et al. Green, catalytic oxidations of alcohols. Acc Chem Res, 2002, 35: 774~781

[65] Schweitzer C, Schmidt R. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen. Chem Rev, 2003, 103: 1685~1757

[66] Egorov S Y, Kamalov V F, Koroteev N I et al. Rise and decay kinetics of photosensitized singlet oxygen luminescence in water, Measurements with nanosecond time-correlated single photon counting technique. Chem Phys Lett, 1989, 163: 421~424

[67] Monroe B M. Singlet oxygen in solution: lifetimes and reaction rate constants. Singlet O_2, 1985, 1: 177~224

[68] Schmidt R, Afshari E. Collisional deactivation of oxygen ($^1\Delta_g$) by solvent molecules. comparative experiments with $^{16}O_2$ and $^{18}O_2$. Ber. Bunsen-Ges, 1992, 96: 788～794
[69] Darmanyan A P. Effect of charge-transfer interactions on the radiative rate constant of $^1\Delta_g$ singlet oxygen. J Phys Chem A, 1998, 102: 9833～9837
[70] Nardello V, Herve M, Alsters P L et al. "Dark" singlet oxygenation of hydrophobic substrates in environmentally friendly microemulsions. Adv Synth Catal, 2002, 344: 184～191
[71] Martinez L A, Martinez C G, Klopotek B B et al. Nonradiative and radiative deactivation of singlet molecular oxygen [$O_2(a1\Delta_g)$] in micellar media and microemulsions. J Photochem Photobiol B: Biol, 2000, 58: 94～107
[72] Schiller K, Mueller F W. Singlet oxygen lifetime in polymer films. Polym Int, 1991, 25: 19～22
[73] Pace A, Clennan E L. A new experimental protocol for intrazeolite photooxidations, the first product-based estimate of an upper limit for the intrazeolite singlet oxygen lifetime. J Am Chem Soc, 2002, 124: 11236～11237
[74] Jockusch S, Sivaguru J, Turro N J et al. Direct measurement of the singlet oxygen lifetime in zeolites by near-IR phosphorescence. Photochem Photobiol Sci, 2005, 4: 403～405
[75] Pace A, Pierro P, Buscemi S et al. Photooxidations of alkenes in fluorinated constrained media: fluoro-organically modified NaY as improved reactors for singlet oxygen "ene" reactions. J Org Chem, 2007, 72: 2644～2646
[76] Murray R W. *In*: Wasserman H H, Murray R W. Singlet Oxygen. Vol 40. New York: Academic Press, 1979, 59～114
[77] Rosenthal I. *In*: Frimer A A. Singlet Oxygen. Boca Raton: CRC, 1985, Vol. I, 13～38
[78] Aubry J M. New Chemical sources of singlet oxygen. *In*: Vigo-Pelfrey. Membrane lipid oxidation. Boca Raton: CRC, 1991, Vol II, 65～102
[79] Schweitzer C, Schmidt R. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen. Chem Rev, 2003, 103: 1685～1757
[80] DeRosa M C, Crutchley R J. Photosensitized singlet oxygen and its applications. Coord Chem Rev, 2002, 233～234, 351～371
[81] Schmidt R. Photosensitized generation of singlet oxygen. Photochem Photobiol, 2006, 82: 1161～1177
[82] Kochevar I E, Redmond R W. Photosensitized production of singlet oxygen. Methods Enzymol, 2000, 319: 20～28
[83] Wilkinson F, Helman W P, Ross A B. Quantum yields for the photosensitized formation of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. J Phys Chem Ref Data, 1993, 22: 113～262
[84] Held A M, Halko D J, Hurst J K. Mechanisms of chlorine oxidation of hydrogen peroxide. J Am Chem Soc, 1978, 100: 5732～5740
[85] Nardello V, Aubry J M, De Vos D E et al. Inorganic compounds and materials as catalysts for oxidations with aqueous hydrogen peroxide. J Mol Catal A: Chem, 2006, 251: 185～193
[86] Aubry J M. Search for singlet oxygen in the decomposition of hydrogen peroxide by mineral compounds in aqueous solutions. J Am Chem Soc, 1985, 107: 5844～5849
[87] Aubry J M, Cazin B. Chemical sources of singlet oxygen. 2. Quantitative generation of singlet oxygen from hydrogen peroxide disproportionation catalyzed by molybdate ions. Inorg Chem, 1988, 27: 2013,2014

[88] Boehme K, Brauer H D. Generation of singlet oxygen from hydrogen peroxide disproportionation catalyzed by molybdate ions. Inorg Chem, 1992, 31: 3468～3471
[89] Niu Q J, Foote C S. Singlet molecular oxygen generation from the decomposition of sodium peroxotungstate and sodium peroxomolybdate. Inorg Chem, 1992, 31: 3472～3476
[90] Nardello V, Bogaert S, Alsters P L et al. Singlet oxygen generation from H_2O_2/MoO_4^{2-}: peroxidation of hydrophobic substrates in pure organic solvents. Tetrahedron Lett, 2002, 43: 8731～8734
[91] Nardello V, Herve M, Alsters P L et al. "Dark" singlet oxygenation of hydrophobic substrates in environmentally friendly microemulsions. Adv Synth Catal, 2002, 344: 184～191
[92] Aubry J M, Adam W, Alsters P L et al. Dark singlet oxygenation of organic substrates in single-phase and multiphase microemulsion systems. Tetrahedron, 2006, 62: 10753～10761
[93] Bartlett P D, Mendenhall G D, Durham D L. Controlled generation of singlet oxygen at low temperatures from triphenyl phosphite ozonide. J Org Chem, 1980, 45: 4269～4271
[94] Stephenson L M, McClure D E. Mechanisms in phosphite ozonide decomposition to phosphate esters and singlet oxygen. J Am Chem Soc, 1973, 95: 3074～3076
[95] Shereshovets V V, Khursan S L, Komissarov V D et al. Organic hydrotrioxides. Russian Chem Rev, 2001, 70: 105～129
[96] Stary F E, Emge D E, Murray R W. Ozonization of organic substrates, hydrotrioxide formation and decomposition to give singlet oxygen. J Am Chem Soc, 1976, 98: 1880～1884
[97] Wasserman H H, Wiberg K B, Larsen D L et al. Photooxidation of methylnaphthalenes. J Org Chem, 2005, 70: 105～109
[98] Wasserman H H, Scheffer J R, Cooper J L. Singlet oxygen reactions with 9,10-diphenylanthracene peroxide. J Am Chem Soc, 1972, 94: 4991～4996
[99] Turro N J, Chow M F. Mechanism of thermolysis of endoperoxides of aromatic compounds, Activation parameters, magnetic field, and magnetic isotope effects. J Am Chem Soc, 1981, 103: 7218～7224
[100] Gollnick K, Franken T, Fouda M F R et al. Merbromin (mercurochrome) and other xanthene dyes: quantum yields of triplet sensitizer generation and singlet oxygen formation in alcoholic solutions. J Photochem Photobiol B: Biol, 1992, 12: 57～81
[101] Jockusch S, Timpe H J, Schnabel W et al. Photoinduced energy and electron transfer between ketone triplets and organic dyes. J Phys Chem A, 1997, 101: 440～445
[102] Severino D, Junqueira H C, Gugliotti M et al. Influence of negatively charged interfaces on the ground and excited state properties of Methylene blue. Photochem. Photobiol, 2003, 77: 459～468
[103] Neckers D C. Rose bengal. J Photochem Photobiol A: Chem, 1989, 47: 1～29
[104] Clennan E L. New mechanistic and synthetic aspects of singlet oxygen chemistry. Tetrahedron, 2000, 56: 9151～9179
[105] Clennan E L, Pace A. Advances in singlet oxygen chemistry. Tetrahedron, 2005, 61: 6665～6691
[106] Foote C S. Photosensitized oxygenations and the role of singlet oxygen. Acc Chem Res, 1968, 1: 104～110
[107] Orfanopoulos M. Singlet-oxygen ene -sensitized photo-oxygenations: stereochemistry and mechanisms. *In*: Ramamurthy V, Schanze K S. Molecular and Supramolecular Photochemistry. Vol. 8,

New York: Marcel Dekker, 2001, 243～285

[108] Stratakis M, Orfanopoulos M. Regioselectivity in the ene reaction of singlet oxygen with alkenes. Tetrahedron, 2000, 56: 1595～1615

[109] Prein M, Adam W. The schenck ene reaction: diastereoselective oxyfunctionalization with singlet oxygen in synthetic applications. Angew Chem Int, 1996, 35: 477～494

[110] Clennan E L. Photo-oxygenation of the ene -type. *In*: Griesbeck A G, Mattay J. Molecular and supramolecular photochemistry, Vol. 12, New York: Marcel Dekker, 2005, 365～390

[111] Schenck G O. Photosensitized reactions with molecular oxygen. Naturwissenschaften, 1948, 35: 28,29

[112] Singleton D A, Hang C, Szymanski M J et al. Mechanism of ene reactions of singlet oxygen, a two-step no-intermediate mechanism. J Am Chem Soc, 2003, 125: 1319～1328

[113] Clennan E L, Chen X, Koola J J. Steric and electronic effects on the conformations and singlet oxygen ene regiochemistries of substituted tetramethylethylenes, The origin of the geminal effect. J Am Chem Soc, 1990, 112: 5193～5199

[114] Orfanopoulos M, Stratakis M, Elemes Y. Geminal selectivity of singlet oxygen ene reactions. The nonbonding large group effect. J Am Chem Soc, 1990, 112: 6417～6419

[115] Orfanopoulos M, Sister M, Bellarmine G et al. Site specificity in the singlet oxygen -trisubstituted olefin reaction. J Am Chem Soc, 1979, 101: 275,276

[116] Schulte-Elte K H, Rautenstrauch V. Preference for the syn ene additions of $^1O_2$ to 1-methylcycloalkenes, Correlation with ground-state geometry. J Am Chem Soc, 1980, 102: 1738～1740

[117] Hurst J R, McDonald J D, Schuster G B. Lifetime of singlet oxygen in solution directly determined by laser spectroscopy. J Am Chem Soc, 1982, 104: 2065～2067

[118] Houk K N, Williams J C Jr, Mitchell P A et al. Conformational control of reactivity and regioselectivity in singlet oxygen ene reactions: relationship to the rotational barriers of acyclic alkylethylenes. J Am Chem Soc, 1981, 103: 949～951

[119] Gorman A A, Gould I R, Hamblett I. Time-resolved study of the solvent and temperature dependence of singlet oxygen ($^1\Delta_g$) reactivity toward enol ethers: reactivity parameters typical of rapid reversible exciplex formation. J Am Chem Soc, 1982, 104: 7098～7104

[120] Inagaki S, Fujimoto H, Fukui K. The selection of molecular oxygen ($^1\Delta_g$) - olefin reaction courses. Intermolecular nonbonded attraction and π-bond polarity of olefins. Chem Lett, 1976, 5: 749～752

[121] Gollnick K. Type II photooxygenation reactions in solution. Advances in Photochemistry, 1968, 6: 1

[122] Adam W, Degen H G, Krebs O et al. Efficient pi-facial control in the ene reaction of nitrosoarene, triazolinedione, and singlet oxygen with tiglic amides of the bornane-derived sultam as chiral auxiliary: an economical synthesis of enantiomerically pure nitrogen- and oxygen-functionalized acrylic acid derivatives. J Am Chem Soc, 2002, 124: 12938,12939

[123] Waldemar A, Bernd N. Hydroxy-directed regio-diastereoselective ene reaction of singlet oxygen with chiral allylic alcohols. J Am Chem Soc, 1993, 115: 5041～5049

[124] Iesce R I. Photooxygenation of the {4+2} and {2+2} Type. In: Griesbeck . G, Mattay J. Molecular and Supramolecular Photochemistry, Vol. 12, New York: Marcel Dekker, 2005, 299～363

[125] Saha-Moeller C R, Adam W. Four-membered rings with two oxygen atoms. *In*: Padwa A. Comprehensive Heterocyclic Chemistry II. Oxford: Elsevier, 1996, 1B, 1041～1082

[126] Adam W, Trofimov A V. Contemporary trends in dioxetane chemistry. *In*: Rappoport Z. Chemistry of peroxides. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006, 2, 1171～1209
[127] Adam W, Heil M, Mosandl T et al. Dioxetanes and α-peroxy lactones, four-membered ring cyclic peroxides. *In*: Ando W. Organic Peroxides. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1992, 221～254
[128] Jefford C W. The photooxygenation of olefins and the role of zwitterionic peroxides. Chem Soc Rev, 1993, 22: 59～66
[129] Einaga H, Nojima M, Abe M. Photooxygenation ($^1O_2$) of silyl enol ethers derived from indan-1-ones: competitive formation of tricyclic 3-siloxy-1,2-dioxetane and α -silylperoxy ketone. J Chem Soc, 1999, 2507～2512
[130] Matsumoto M. Advanced chemistry of dioxetane-based chemiluminescent substrates originating from bioluminescence. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev, 2004, 5: 27～53
[131] Clennan E L, Foote C S. Endoperoxides. *In*: Ando W. Organic peroxides. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1992, 255～318
[132] Griesbeck A G, Gudipati M S. Endoperoxides: thermal and photochemical reactions and spectroscopy. *In*: Horspool W, Lenci F. CRC handbook of organic photochemistry photobiology. 2nd Ed. Boca Raton: CRC, 2004, 108:1～15
[133] Matsumoto M, Dobashi S, Kuroda K et al. Sensitized photo-oxygenation of acyclic conjugated dienes. Tetrahedron, 1985, 41: 2147～2156
[134] Aubry J M, Pierlot C, Rigaudy J et al. Reversible binding of oxygen to aromatic compounds. Acc Chem Res, 2003, 36: 668～675
[135] Aubry J M, Mandard-Cazin B, Rougee M et al. Kinetic studies of singlet oxygen {4 + 2}- cycloadditions with cyclic 1,3- dienes in 28 solvents. J Am Chem Soc, 1995, 117: 9159～9164
[136] Yao G, Steliou K. Synthetic studies toward bioactive cyclic peroxides from the marine sponge plakortis angulospiculatus. Org Lett, 2002, 4: 485～488
[137] Clennan E L. Persulfoxide: Key iIntermediate in reactions of singlet oxygen with sulfides. Acc Chem Res, 2001, 34: 875～884
[138] Jensen F, Greer A, Clennan E L. Reaction of organic sulfides with singlet oxygen, a revised mechanism. J Am Chem Soc, 1998,120: 4439～4449
[139] Gao R, Ho D G, Dong T et al. Reaction of arylphosphines with singlet oxygen: intra- vs intermolecular oxidation. Org Lett, 2001,3: 3719～3722
[140] Ho D G, Gao R, Celaje J et al. Phosphadioxirane: a peroxide from an ortho-substituted arylphosphine and singlet dioxygen. Science, 2003, 302: 259～262
[141] Baciocchi E, Del Giacco T, Lapi A. Oxygenation of benzyldimethylamine by singlet oxygen. products and mechanism. Org Lett, 2004, 6: 4791～4794
[142] Iesce M R, Cermola F, Temussi F. Photooxygenation of heterocycles. Curr Org Chem, 2005, 9: 109～139
[143] George M V, Bhat V. Photooxygenations of nitrogen heterocycles. Chem Rev, 1979, 79: 447～478
[144] Wasserman H H, Lipshutz B H. Reactions of singlet oxygen with heterocyclic systems. *In*: Wasserman H H, Murray R W. Organic Chemistry, Vol. 40,Chapter 9,New York: Academic Press, 1979, 429～509
[145] Wasserman H H, Ives J L. Singlet oxygen in organic synthesis. Tetrahedron, 1981, 37: 1825～

1852
[146] Margaros I, Montagnon T, Tofi M et al. The power of singlet oxygen chemistry in biomimetic syntheses. Tetrahedron, 2006, 62: 5308～5317
[147] Matsumoto M. Synthesis with singlet oxygen. *In*: Frimer, Aryeh A. Singlet O_2. Boca Raton: CRC, 1985, 2: 205～272
[148] Gollnick K, Griesbeck A. Singlet oxygen photooxygenation of furans, isolation and reactions of (4 + 2)-cycloaddition products (unsaturated sec.-ozonides). Tetrahedron, 1985, 41: 2057～2068
[149] Bruckner R. The synthesis of gamma-alkylidenebutenolides. Curr Org Chem, 2001, 5: 679～718
[150] Vassilikogiannakis G, Margaros I, Montagnon T et al. Illustrating the power of singlet oxygen chemistry in a synthetic context: biomimetic syntheses of litseaverticillols A-G, I and J and the structural reassignment of litseaverticillol. E Chem Eur J, 2005, 11: 5899～5907
[151] Vassilikogiannakis G, Stratakis M. Biomimetic total synthesis of litseaverticillols A, C, D, F, and G: Singlet-oxygen-initiated cascades. Angew Chem Int, 2003, 42: 5465～5468
[152] Basselier J J, Cherton J C, Caille J. Photooxidation of polycyclic furans. C R Acad Sci, Ser C: Sci Chim, 1971, 273: 514～517
[153] Wasserman H H, Frechette R, Rotello V M et al. Singlet oxygen reactions of 2-carbalkoxy-3-methoxypyrroles. Tetrahedron Lett, 1991, 32: 7514～7571
[154] Boger D L, Baldino C M. Singlet oxygen mediated oxidative decarboxylation of pyrrole-2-carboxylic acids. J Org Chem, 1991, 56: 6942～6944
[155] Boger D L, Baldino C M. D,L- and *meso*-isochrysohermidin: total synthesis and interstrand DNA crosslinking. J Am Chem Soc, 1993, 115: 11418～11425
[156] Wasserman H H, Rotello V M, Frechette R et al. Singlet oxygen in synthesis, formation of D,L- and *meso*-isochrysohermidin from a 3,3′-bipyrrole precursor. Tetrahedron, 1997, 53: 8731～8738
[157] Zhang X, Foote C S. 1,2-Dioxetane formation in photooxygenation of N-acylated indole derivatives. J Org Chem, 1993, 58: 5524～5527
[158] Wasserman H H, McCarthy K E, Prowse K S. Oxazoles in carboxylate protection and activation. Chem Rev, 1986, 86: 845～856
[159] Wasserman H H, Lenz G R. Reaction of singlet oxygen with 4,5,6,7-tetrahydro-2-methylbenzothiazole. Tetrahedron Lett, 1974, 15: 3947～3950
[160] Graziano M L, Iesce M R, Carotenuto A et al. 3H-1,2,4-dioxazoles from 1,3-oxazoles. Synthesis, 1977, 572,573
[161] Wasserman H H, DeSimone R W, Ho W B et al. Singlet oxygen in synthesis, oxazoles as carbonyl 1,1-dipole synthons. Tetrahedron Lett, 1992, 33: 7207～7210
[162] Wasserman H H, Gambale R J, Pulwer M J. Activated carboxylates from the photooxygenation of oxazoles. application to the synthesis of recifeiolide, curvularin, and other macrolides. Tetrahedron, 1981, 37: 4059～4067
[163] Evans D A, Nagorny P, McRae K J et al. Enantioselective synthesis of oasomycin A, part III: fragment assembly and confirmation of structure. Angew Chem Int, 2007, 46: 545～548
[164] Ryang H S, Foote C S. Chemistry of singlet oxygen. 31. low-temperature nuclear magnetic resonance studies of dye-sensitized photooxygenation of imidazoles: direct observation of unstable 2,5-endoperoxide intermediates. J Am Chem Soc, 1979, 101: 6683～6687
[165] Kang P, Foote C S. Photosensitized oxidation of 13C,15N-labeled imidazole derivatives. J Am Chem Soc, 2002, 124: 9629～9638

[166] Matsuura T, Saito I. Photoinduced reactions. XXXIV. photosensitized oxygenation of 2,4,5-triphenylthiazole. Bull Chem Soc Jpn, 1969, 42: 2973～2975

[167] Adam W, Froehling B, Peters K et al. Diastereoselective episulfidation of strained cyclic alkenes by a thiophene endoperoxide versus epoxidation by dimethyldioxirane. J Am Chem Soc, 1998, 120: 8914～8919

[168] Adam W, Bosio S G, Froehling B et al. Unusual sulfur chemistry in the thermal reaction of sultene and thiophene endoperoxide sulfur donors with cyclic alkynes: reversible formation of a persistent thiirenium ion and trapping of a thiirene by {4 + 2} cycloaddition. J Am Chem Soc, 2002, 124: 8316～8320

[169] Tian J Z, Zhang Z G, Yang X L et al. Photooxygenation of indolizines via selective excitation of their charge transfer complexes with molecular oxygen. J Org Chem, 2001, 66: 8230～8235

[170] Li Y, Hu H Y, Ye J P et al. Reaction modes and mechanism in indolizine photooxygenation reactions. J Org Chem, 2004, 69: 2332～2339

[171] Kristiansen M, Scurlock R D, Lu K K et al. Charge-transfer state and singlet oxygen ($^1\Delta_g O_2$) production in photoexcited organic molecule-molecular oxygen complexes. J Phys Chem, 1991, 95: 5190～5197

[172] Davidson R S, Pratt J E. Excimers and exciplex as sensitizers for photooxidation reactions. Tetrahedron, 1984, 40: 999～1004

[173] Onodera K, Furusawa G, Kojima M et al. Mechanistic considerations on photoreactions of organic compounds via excitation of contact charge-transfer complexes with oxygen. Tetrahedron, 1985, 41: 2215～2220

[174] Bordwell F G, Cheng J P. Radical - cation acidities in solution and in the gas phase. J Am Chem Soc, 1989, 111: 1792～1795

[175] Onodera K, Sakuragi H, Tokumaru K. Effect of light wavelength on photooxygenation of hexamethylbenzene. Tetrahedron Lett, 1980, 21: 2831,2832

[176] Schlesener C J, Amatore C, Kochi J K. Rates and mechanism of proton transfer from transient carbon acids. the acidity of methylbenzene cation radicals. J Am Chem Soc, 1984, 106: 7472～7482

[177] Bielski B H J. Reevaluation of the spectral and kinetic properties of HO_2 and $O_2^{\cdot-}$ free radicals. Photochem Photobiol, 1978, 28: 645～649

[178] Wayner D D M, Sim B A, Dannenberg J J. Thermodynamic properties of carbocations and carbanions, solvation effects from an electrochemical and theoretical (AM1) study of some substituted benzyl radicals. J Org Chem, 1991, 56: 4853～4858

[179] Sidik R A, Anderson A B, Subramanian N P et al. O_2 reduction on graphite and nitrogen-doped graphite: experiment and theory. J Phys Chem, B, 2006, 110: 1787～1793

[180] Sakuragi H, Furusawa G, Ueno K et al. Generation of singlet oxygen on irradiation of contact charge-transfer pairs of 1, 2, 3, 4-tetramethylnaphthalene with oxygen. Chem Lett, 1982, 11: 1213～1216

[181] Kojima M, Sakuragi H, Tokumaru K. Photochemical reactions of contact charge-transfer pairs of 1-arylcyclohexenes and oxygen. Bull Chem Soc Jpn, 1987, 60: 3331～3336

[182] Kojima M, Ishida A, Takamuku S. Mechanism of photochemical reaction of contact charge transfer pair between 1,1-diarylethene and oxygen. Chem Lett, 1993, 22: 979～982

[183] Kojima M, Sakuragi H, Tokumaru K. The role of oxygen as an electron acceptor in dimerization

of some styrene derivatives. Tetrahedron Lett, 1981,22: 2889～2892

[184] Tsubomura H, Yagishita T, Toi H. Intermediates and mechanism of the photooxygenation reaction of triethylamine. Bull Chem Soc Jpn, 1973, 46: 3051～3055

[185] Lissi E A, Encinas M V, Lemp E et al. Singlet oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ bimolecular processes. Solvent and compartmentalization effects. Chem Rev, 1993, 93: 699～723

[186] Monroe B M. Quenching of singlet oxygen by aliphatic amines. J Phys Chem, 1977, 81: 1861～1864

[187] Young R H, Martin R H, Feriozi D et al. Mechanism of quenching of singler oxygen by amines. III. Evidence for a charge-transfer-like complex. Photochem Photobiol, 1973, 17: 233～244

[188] Darmanyan A P, Jenks W S, Jardon P. Charge-transfer quenching of singlet oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ by amines and aromatic hydrocarbons. J Phys Chem, A, 1998,102: 7420～7426

[189] Clennan E L, Noe L J, Szneler E et al. Hydrazines: new charge-transfer physical quenchers of singlet oxygen. J Am Chem Soc, 1990, 112: 5080～5085

[190] Mukai K, Daifuku K, Okabe K et al. Structure-activity relationship in the quenching reaction of singlet oxygen by tocopherol (vitamin E) derivatives and related phenols, Finding of linear correlation between the rates of quenching of singlet oxygen and scavenging of peroxyl and phenoxyl radicals in solution. J Org Chem, 1991, 56: 4188～4192

[191] Thomas M J, Foote C S. Chemistry of singlet oxygen. XXVI. photooxygenation of phenols. Photochem Photobiol, 1978, 27: 683～693

[192] Gorman A A, Gould I R, Hamblett I et al. Reversible exciplex formation between singlet oxygen, $^1\Delta_g$, and vitamin E. solvent and temperature effects. J Am Chem Soc, 1984, 106: 6956～6959

[193] Baciocchi E, Del Giacco T, Lapi A. Quenching of singlet oxygen by tertiary aliphatic amines. structural effects on rates and products. Helv Chim Acta, 2006, 89: 2273～2280

[194] Ferroud C, Rool P, Santamaria J. Singlet oxygen mediated alkaloid tertiary amines oxidation by single electron transfer. Tetrahedron Lett, 1998, 39: 9423～9426

[195] Bernstein R, Foote C S. Singlet oxygen involvement in the photochemical reaction of C_{60} and amines, synthesis of an alkyne-containing fullerene. J Phys Chem, A, 1999, 103: 7244～7247

[196] Lawson G E, Kitaygorodskiy A, Sun Y P. Photoinduced electron-transfer reactions of [60] fullerene with triethylamine. J Org Chem, 1999, 64: 5913～5920

[197] Kajii Y, Takeda K, Shibuya K. Photochemical reaction of fullerene C_{60} in the presence of triethylamine in toluene. Chem Phys Lett, 1993,204: 283～286

[198] Liou K F, Cheng C H. Photoinduced reactions of tertiary amines with [60]fullerene; addition of an α-C-H bond of amines to [60]fullerene. Chem Commun, 1996, 1423～1424

[199] Wu S H, Zhang D W, Wang G W et al. Photoinduced reaction of [60]fullerene with tertiary amines: synthesis of [60]fulleropyrrolidines. Synth Commun, 1997, 27: 2289～2298

[200] Gan L, Zhou D, Luo C et al. Synthesis of fullerene amino acid derivatives by direct interaction of amino acid ester with C_{60}. J Org Chem, 1996,61: 1954～1961

[201] Gan L, Jiang J, Zhang W et al. Synthesis of pyrrolidine ring-fused fullerene multicarboxylates by photoreaction. J Org Chem, 1998, 63: 4240～4247

[202] Shi Y, Gan L, Wei X et al. Fullerene-sensitized [2 + 3] cycloaddition between Maleimides and Iminodiacetic Ester: Formation of Pyrrolidine Derivatives. Org Lett, 2000, 2: 667～669

[203] Cheng H, Gan L, Shi Y et al. A novel [2 + 3] cycloaddition reaction: singlet oxygen mediated formation of 1,3-dipole from iminodiacetic acid dimethyl ester and its addition to maleimides. J

Org Chem, 2001,66: 6369～6374
[204] Martire D O, Gonzalez M C. Electron transfer reactions of singlet molecular oxygen with phenols. J Phys Org Chem, 2000, 13: 208～212
[205] Norman A G. New trends in photobiology: Singlet-molecular-oxygen-mediated photodegradation of aquatic phenolic pollutants, A kinetic and mechanistic overview. J Photochem Photobiol B, 1994, 22: 185～196
[206] Palumbo M C, Garcia N A. On the mechanism of quenching of singlet oxygen by chlorinated phenolic pesticides. Toxicol Environ Chem, 1988, 17: 103～116
[207] Palumbo M C, Garcia N A, Gutierrez M I et al. Singlet molecular oxygen-mediated photooxidation of monochloro and mononitrophenols, A kinetic study. Toxicol Environ Chem, 1990, 29: 85～94
[208] Martire D O, Braslavsky S E, Garcia N A. Sensitized photooxidation of dihydroxybenzenes and chlorinated derivatives. A kinetic study. J Photochem Photobiol A, 1991, 61: 113～124
[209] Bertolotti S G, Garcia N A, Arguello G A. Effect of the peptide bond on the singlet-molecular-oxygen-mediated sensitized photo-oxidation of tyrosine and tryptophan dipeptides, A kinetic study. J Photochem Photobiol B, 1991, 10: 57～70
[210] Tratnyek P G, Hoigne J. Oxidation of substituted phenols in the environment: a QSAR analysis of rate constants for reaction with singlet oxygen. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1596～1604
[211] Fox M A, Chanon M. Photoinduced electron transfer. Amsterdam: Elsevier, 1988, Part A～Part D
[212] Kavarnos G J, Turro N J. Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, and examples. Chem Rev, 1986, 86: 401～449
[213] Schmoldt P, Rinderhagen H, Mattay J. Photoinduced-electron-transfer initiated reactions in organic chemistry. Mol Supramol Photochem, 2003, 9: 185～225
[214] Kavarnos G J. Fundamental concepts of photoinduced electron-transfer. Top Curr Chem, 1990, 156: 21～58
[215] Marcus R A. Electron transfer reactions - theory and experiment (Nobel Lecture) Angew. Chem, Int Engl, 1993, 32: 1111～1121
[216] Rehm D, Weller A H. Kinetics and mechanism of electron transfer during fluorescence quenching in acetonitrile. Ber Bunsen-Ges Phys Chem, 1969, 73: 834～839
[217] Weller A. Photoinduced electron transfer in solution: exciplex and radical ion pair formation free enthalpies and their solvent dependence. Z Phys Chem, 1982, 133: 93～98
[218] Rehm D, Weller A. Kinetics of fluorescence quenching by electron and hydrogen-atom transfer. Isr J Chem, 1970, 8: 259～271
[219] Marcus R A, Eyring H. Chemical and electrochemical electron-transfer theory. Ann Rev Phys Chem, 1964,15: 155～196
[220] Marcus R A, Sutin N. Electron transfers in chemistry and biology. Biochim. Biophys Acta, Rev Bioenerg, 1985, 811: 265～322
[221] Lopez L. Photoinduced electron transfer oxygenations. Top Curr Chem, 1990, 156: 117～166
[222] Fox M A. Activation of oxygen by photoinduced electron transfer. *In*: Photoinduced Electron Transfer. Pt. D, 1988, 1～27
[223] Mattes S L, Farid S. *In*: Padwa A. Organic Photochemistry, Vol. 6, New York: Marcel Dekker, 1983. 233
[224] Warzecha K D, Gorner H, Demuth M. Photoinduced electron transfer from isoprenoid polyalkene

acetates to dicyanoarenes. J Chem Soc, 1998, 94: 1701～1706

[225] Miranda M A, Garcia H. 2,4,6-Triphenylpyrylium tetrafluoroborate as an electron-transfer photosensitizer. Chem Rev, 1994,94: 1063～1189

[226] Fukuzumi S, Ohkubo K, Suenobu T et al. Photoalkylation of 10-alkylacridinium ion via a charge-shift type of photoinduced electron transfer controlled by solvent polarity. J Am Chem Soc, 2001, 123: 8459～8467

[227] Shunichi F, Morifumi F, Souta N et al. Regioreversed thermal and photochemical reduction of 10-methylacridinium and 1-methylquinolinium ions by organosilanes and oraganostannanes. J Phys Chem A, 2001,105: 1857～1868

[228]Ohkubo K, Kotani H, Fukuzumi S. Misleading effects of impurities derived from the extremely long-lived electron-transfer state of 9-mesityl-10-methylacridinium ion. Chem Commun, 2005, 4520～4522

[229] Ohkubo K, Iwata R, Yanagimoto T et al. Enhanced photoinduced oligomerization of fullerene via radical coupling between fullerene radical cation and radical anion using 9-mesityl-10-methylacridinium ion. Chem Commun, 2007, 3139～3141

[230] Mattes S L, Farid S. *In*: Padwa A. Organic Photochemistry, Vol. 6, New York: Marcel Dekker, 1983. 233

[231] Mattes S L, Farid S. Photochemical cycloadditions via exciplexes, excited complexes, and radical ions. Acc Chem Res, 1982, 15: 80～86

[232] Kanner R C, Foote C S. Sensitizer-substrate interactions in the 9,10-dicyanoanthracene-sensitized photooxygenation of trans-stilbene. J Am Chem Soc, 1992, 114: 682～688

[233] Eriksen J, Foote C S, Parker T L. Photosensitized oxygenation of alkenes and sulfides via a non-singlet-oxygen mechanism. J Am Chem Soc, 1977,99: 6455,6456

[234] Spada L T, Foote C S. Electron-transfer photooxidation. 3. Detection of radical-ion intermediates in the cyanoaromatic-sensitized photooxidation of trans- and cis-stilbene. J Am Chem Soc, 1980, 102: 391～393

[235] Manring L E, Eriksen J, Foote C S. Electron-transfer photooxygenation. 4. Photooxygenation of trans-stilbene sensitized by methylene blue. J Am Chem Soc, 1980, 102: 4275～4277

[236] Eriksen J, Foote C S. Electron-transfer photooxygenation. 5. Oxidation of phenyl-substituted alkenes sensitized by cyanoanthracenes. J Am Chem Soc, 1980, 102: 6083～6088

[237] Steichen D S, Foote C S. Electron-transfer photooxygenation. 6. indirect sensitized photooxygenation of aryl olefins. J Am Chem Soc, 1981, 103: 1855～1857

[238] Lewis F D, Bedell A M, Dykstra R E et al. Photochemical generation, isomerization, and oxygenation of stilbene cation radicals. J Am Chem Soc, 1990,112: 8055～8064

[239] Tsuchiya M, Ebbesen T W, Nishimura Y et al. Kinetic study on electron transfer photooxygenation of aromatic olefins, quenching rates of olefin radical cations by oxygen and superoxide anion. Chem Lett, 1987,16: 2121～2124

[240] Tamai T, Ichinose N, Tanaka T et al. Generation of polyphenylene radical cations and their cosensitization ability in the 9,10-dicyanoanthracene-sensitized photochemical chain reactions of 1,2-bis(4-methoxyphenyl)cyclopropane. J Org Chem, 1998, 63: 3204～3212

[241] Gollnick K, Schnatterer A, Utschick G. Substituent-dependent electron-transfer-induced photooxygenation of 1,1- diarylethylenes. J Org Chem, 1993, 58: 6049～6056

[242] Gollnick K, Schnatterer A. Formation of 1,2-dioxanes by electron-transfer photooxygenation of 1,

1-disubstituted ethylenes. Tetrahedron Lett, 1984,25: 2735～2738

[243] Mattes S L, Farid S. Photochemical electron-transfer reactions of 1,1-diarylethylenes. J Am Chem Soc, 1986, 108: 7356～7361

[244] Schlesener C J, Amatore C, Kochi J K. Rates and mechanism of proton transfer from transient carbon acids. The acidity of methylbenzene cation radicals. J Am Chem Soc, 1984, 106: 7472～7482

[245] Mizuno K, Ichinose N, Yoshimi Y. Photochemistry of cyclopropanes, methylenecyclopropanes, and vinylidenecyclopropanes. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev, 2000, 1: 167～193

[246] Kanner R C, Foote C S. Singlet oxygen production from singlet and triplet states of 9,10-dicyanoanthracene. J Am Chem Soc, 1992, 114: 678～681

[247] Araki Y, Dobrowolski D C, Goyne T E et al. Chemistry of singlet oxygen. 47. 9,10-dicyanoanthracene-sensitized photooxygenation of alkyl-substituted olefins. J Am Chem Soc, 1984, 106: 4570～4575

[248] Cao Y, Zhang B, Ming Y et al. Singlet-oxygen reactions in cyanoaromatic-sensitized photooxidations. J Photochem, 1987, 38: 131～144

[249] Silverman S K, Foote C S. Singlet oxygen and electron-transfer mechanisms in the dicyanoanthracene-sensitized photooxidation of 2,3-diphenyl-1,4-dioxene. J Am Chem Soc, 1991, 113: 7672～7675

[250] Schaap A P, Siddiqui S, Prasad G et al. Cosensitized electron transfer photo-oxygenation: the photochemical preparation of 1,2,4-trioxolanes, 1,2-dioxolanes and 1,2,4-dioxazolidines. J Photochem, 1984,25: 167～181

[251] Schaap A P, Siddiqui S, Gagnon S D et al. Stereospecific formation of cis-stilbene ozonide from the cosensitized electron-transfer photooxygenation of cis- and trans-2,3-diphenyloxiranes. J Am Chem Soc, 1983,105: 5149～5150

[252] Pac C, Nakasone A, Sakurai H. Photochemical reactions of aromatic compounds. 28. Photosensitized electron-transfer reaction of electron donor-acceptor pairs by aromatic hydrocarbons. J Am Chem Soc, 1977, 99: 5806～5808

[253] Majima T, Pac C, Nakasone A, et al. Redox-photosensitized reactions. 7. aromatic hydrocarbon-photosensitized electron-transfer reactions of furan, methylated furans, 1,1-diphenylethylene, and indene with p-dicyanobenzene. J Am Chem Soc, 1981,103: 4499～4508

[254] Tamai T, Mizuno K, Hashida I et al. Photooxygenation of biphenyl and its derivatives via photoinduced electron transfer: effect of magnesium perchlorate on photooxygenation. Photochem Photobiol, 1991, 54: 23～29

[255] Gould I R, Ege D, Moser J E et al. Efficiencies of photoinduced electron-transfer reactions: role of the marcus inverted region in return electron transfer within geminate radical-ion pairs. J Am Chem Soc, 1990, 112: 4290～4301

[256] Gould I R, Ege D, Mattes S L et al. Return electron transfer within geminate radical ion pairs, observation of the marcus inverted region. J Am Chem Soc, 1987, 109: 3794～3796

[257] Mizuno K, Ichinose N, Otsuji Y. Photooxygenation of organic compounds via their radical ions: salt effects on the photoreaction. Studies in Organic Chemistry, 1988, 33: 79～84

[258] Gollnick K, Wellnhofer G. Electron-transfer-induced photooxygenation reactions and the special salt effect: determination of efficiencies of free radical ion formation from solvent-separated radical ion pairs in oxygen-saturated acetonitrile solutions. J Photochem Photobiol A: Chem, 1993, 74:

137～145
[259] Mizuno K, Ichinose N, Otsuji Y. The *cis-trans*-photoisomerization and photooxygenation of 1,2-diarylcyclopropanes, salt effects on the photoinduced electron transfer reactions. Chem Lett, 1985, 14: 455～458
[260] Gollnick K, Wellnhofer G. Electron - transfer -induced photooxygenation reactions and the special salt effect: determination of efficiencies of free radical ion formation from solvent-separated radical ion pairs in oxygen-saturated acetonitrile solutions. J Photochem Photobiol A: Chem, 1993, 74: 137～145
[261] Xu J, Song Y, Shang Y. Electron transfer photooxygenation of 8-methoxypsoralen. J Chem Soc, Chem Commun, 1991, 1621～1622
[262] Fainberg A H, Winstein S. Salt effects and ion pairs in solvolysis and related reactions. V. Special salt effect in acetolysis of 2-anisyl ethyl p-toluenesulfonates. J Am Chem Soc, 1956, 78: 2767～2770
[263] Fainberg A H, Robinson G C, Winstein S. Salt effects and ion pairs in solvolysis and related reactions. VI. Additional examples of special salt effects in acetolysis. J Am Chem Soc, 1956, 78: 2777～2779
[264] Foote C S. Dicyanoanthracene sensitized photooxygenation of olefins, electron transfer and singlet oxygen mechanisms. Tetrahedron, 1985, 41: 2221～2227
[265] Kwon B M, Foote C S, Khan S I. Chemistry of singlet oxygen. 52. reaction with trans- stilbene. J Org Chem, 1989, 54: 3378～3382
[266] Garcia H, Mirand M A, Mojarrad F et al. Involvement of oxirane intermediates in the electron transfer photooxygenation of 1,1- and 1,2-diarylethylenes sensitized by 2,4,6-triphenylpyrylium tetrafluoroborate. Tetrahedron, 1994, 50: 8773～8780
[267] Maeda H, Miyamoto H, Mizuno K. Synthesis of 3,3,6,6-tetraaryl-1,2-dioxanes via TiO_2-catalyzed photooxygenation of 1,1-diarylethenes in the presence of $Mg(ClO_4)_2$. Chem Lett, 2004, 33: 462,463
[268] Garcia H, Mirand M A, Mojarrad F et al. Involvement of oxirane intermediates in the electron transfer photooxygenation of 1,1- and 1,2- diarylethylenes sensitized by 2,4,6-triphenylpyrylium tetrafluoroborate. Tetrahedron, 1994,50: 8773～8780
[269] Mizuno K, Tamai T, Hashida I et al. Photooxygenation of 1,ω-bis(diarylethenyl)alkanes via photoinduced electron-transfer: formation of 1,4-radical cations and their trapping by molecular dioxygen. J Org Chem, 1994,59: 7329～7334
[270] Ikeda H, Ikeda T, Akagi M et al. Direct observation and kinetic characterization of *o*-quinodimethane and its radical cation variant generated in a photoinduced electron-transfer reaction of 1,2-bis (α-styryl)benzene. Tetrahedron Lett, 2005,46: 1831～1835
[271] Mattes S L, Farid S. Photooxygenation via electron transfer. 1,1-Dimethylindene. J Am Chem Soc, 1982, 104: 1454～1456
[272] Jiang Z Q, Liu J F, Wu S P et al. Sensitized electron transfer photooxygenation of acenaphthylene via competing sequential processes. J Photochem Photobiol A: Chem, 1999,128: 57～63
[273] Griffin G W, Kirschenheuter G P, Vaz C et al. The sensitized photooxygenation of methyl substituted 1,2-diphenylcyclobutenes. Tetrahedron, 1985,41: 2069～2080
[274] Kirschenheuter G P, Griffin G W. The formation of ozonides by electron transfer induced photooxidation of small ring cycloalkenes. J Chem Soc, Chem Commun, 1983, 596～597

[275] 陈建新，曹怡，张宝文等. 氰基蒽敏化 1,4-二苯基-1,3-丁二烯光氧化反应的研究. 化学学报，1986，44：192～195

[276] Takahashi Y, Wakamatsu K, Kikuchi K et al. Role of exciplex and ion pair in the photosensitized oxygenation of 1,4-diphenyl-1,3-butadiene. J Phys Org Chem, 1990, 3: 509～518

[277] Gollnick K, Schnatterer A. Electron - transfer photooxygenation of tetraphenylallene. formation of 1,3-dihydroperoxy-1,1,3,3-tetraphenyl-2 propanone and its decomposition under chemiluminescence. Tetrahedron Lett, 1985, 26: 173～176

[278] Fox M A, Chen C C, Younathan J N N. Oxidative cleavage of substituted naphthalenes induced by irradiated semiconductor powders. J Org Chem, 1984, 49: 1969～1974

[279] Soana F, Sturini M, Cermenati L et al. Titanium dioxide photocatalyzed oxygenation of naphthalene and some of its derivatives. J Chem Soc, 2000, 699～704

[280] Yamashita T, Tsurusako T, Yasuda M et al. Unusual effects of acetate ion on photosensitized oxygenation of naphthalene derivatives via electron transfer. Chem Lett, 1991, 20: 1487～1490

[281] Saito I, Tamoto K, Matsuura T. Photoinduced reactions. part 112. photosensitized oxygenation initiated by electron-transfer, a new type of photooxygenation of alkylbenzenes. Tetrahedron Lett, 1979, 20: 2889～2892

[282] Ohkubo K, Suga K, Morikawa K et al. Selective oxygenation of ring-substituted toluenes with electron-donating and -withdrawing substituents by molecular oxygen via photoinduced electron transfer. J Am Chem Soc, 2003, 125: 12850～12859

[283] Gollnick K, Xiao X L, Paulmann U. Mechanism of dicyanoanthracene-photosensitized oxygenation of 1, 1, 2, 2-tetraarylcyclopropanes and 1, 1, 3, 3-tetraarylpropenes. J Org Chem, 1990, 55: 5945～5953

[284] Gollnick K, Paulmann U. Electron - transfer -induced photorearrangements and photooxygenations of 1,1,2,3-tetraarylcyclopropanes. J Org Chem, 1990, 55: 5954～5966

[285] Tamai T, Mizuno K, Hashida I et al. Salt effect on the 9,10-dicyanoanthracene-sensitized photooxygenation of 1, 2-diarylcyclopropanes and the photodecomposition of 3, 5-diaryl-1, 2-dioxolanes. J Org Chem, 1992, 57: 5338～5342

[286] Mizuno K, Kamiyama N, Ichinose N et al. Photooxygenation of 1,2-diarylcyclopropanes via electron transfer. Tetrahedron, 1985, 41: 2207～2214

[287] Mizuno K, Kamiyama N, Otsuji Y. Photooxygenation of 1,2-diarylcyclopropanes: formation of 3, 5-diaryl-1,2-dioxolanes via photoinduced electron transfer. Chem Lett, 1983, 12: 477～480

[288] Ichinose N, Mizuno K, Tamai T et al. Photooxygenation of 1-alkyl-2,3-diarylcyclopropanes via photoinduced electron transfer: stereoselective formation of 4-alkyl-3,5-diaryl-1,2-dioxolanes and their conversion to 1,3-diols. J Org Chem, 1990, 55: 4079～4083

[289] Ikeda H, Akiyama K, Takahashi Y et al. Spectroscopic and calorimetric studies on the mechanism of methylenecyclopropane rearrangements triggered by photoinduced electron transfer. J Am Chem Soc, 2003,125: 9147～9157

[290] Bally T, Maltsev A, Gerson F et al. Radical cation of a trimethylenemethane with a nondegenerate ground state. J Am Chem Soc, 2005, 127: 1983～1988

[291] Nakamura M, Toganoh M, Ohara H et al. Cycloaddition reactions of trimethylenemethane radical cation generated from methylenecyclopropanone Thioacetal. Org Lett, 1999, 1: 7～9

[292] Komaguchi K, Shiotani M, Lund A. An ESR study of trimethylenemethane radical cation. Chem Phys Lett, 1997,265: 217～223

[293] Schaap A P, Lopez L, Gagnon S D. Formation of an ozonide by electron - transfer photooxygenation of tetraphenyloxirane. cosensitization by 9,10-dicyanoanthracene and biphenyl. J Am Chem Soc, 1983,105: 663,664
[294] Schaap A P, Siddiqui S, Prasad G et al. Stereoselective formation of cis ozonides by electron - transfer photooxygenation of naphthyl-substituted epoxides, stereochemical assignments of ozonides by Xray crystallography and chromatographic resolution. J Am Chem Soc, 1984, 106: 6087~6088
[295] Futamura S, Kusunose S, Ohta H et al. Photoinduced electron transfer reaction. part 3. 9,10-dicyanoanthracene-sensitized photooxidation of electron-rich stilbene oxides. J Chem Soc, 1984, 15 ~19
[296] Kamata M, Komatsu K, Akaba R. Formation of 1,2,4-trioxolanes via 9,10-dicyanoanthracene (DCA)-sensitized photo-oxygenation of 2,2-diaryl-3-(2,2-diarylvinyl)oxiranes. Tetrahedron Lett, 2001,42: 9203~9206
[297] Futamura S, Kamiya Y. Photoinduced electron transfer oxidation. part IV. formation of 1,2,4-trioxepins via 9, 10-dicyanoanthracene (DCA)-sensitized photooxidation of arylvinyloxiranes. J Chem Soc, Chem Commun, 1988, 1053~1055
[298] Schaap A P, Prasad G, Gagnon S D. Formation of a 1,2,4-dioxazolidine by electron - transfer photooxygenation of 1-butyl-2,3-diphenylaziridine. Tetrahedron Lett, 1983, 24: 3047~3050
[299] Schaap A P, Prasad G. Siddiqui S. Formation of 1,2,4-dioxazolidines by electron - transfer photooxygenation of aziridines. Tetrahedron Lett, 1984, 25: 3035~3038
[300] Baciocchi E, Del Giacco T, Elisei F et al. Electron transfer and singlet oxygen mechanisms in the photooxygenation of dibutyl sulfide and thioanisole in MeCN sensitized by N-methylquinolinium tetrafluoroborate and 9,10-dicyanoanthracene. the probable involvement of a thiadioxirane intermediate in electron transfer photooxygenations. J Am Chem Soc, 2003,125: 16444~16454
[301] Baciocchi E, Del Giacco T, Giombolini P et al. C-S bond cleavage in the sensitized photooxygenation of tert-alkyl phenyl sulfides. The role of superoxide anion. Tetrahedron, 2006,62: 6566~6573
[302] Yasui S, Tojo S, Majima T. Reaction of triarylphosphine radical cations generated from photoinduced electron transfer in the presence of oxygen. J Org Chem, 2005,70: 1276~1280
[303] Ohkubo K, Nanjo T, Fukuzumi S. Photocatalytic electron-transfer oxidation of triphenylphosphine and benzylamine with molecular oxygen via formation of radical cations and superoxide ion. Bull Chem Soc Jpn, 2006,79: 1489~1500
[304] Stratakis M. Oxyfunctionalization of alkenes by dye-sensitized intrazeolite photooxygenation. Curr Org Synth, 2005,2: 281~299
[305] Clennan E L. Molecular oxygenations in zeolites. Mol. Supramol. Photochem, 2003,9: 275~308
[306] Vasenkov S, Frei H. Photooxidation in zeolites. Mol Supramol Photochem, 2000,5: 295~323
[307] Ramamurthy V, Shailaja J, Kaanumalle L S et al. Controlling chemistry with cations: photochemistry within zeolites. Chem Commun, 2003, 1987~1999
[308] Ramamurthy V. Controlling photochemical reactions via confinement: zeolites. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev, 2000,1: 145~166
[309] Li X, Ramamurthy V. Selective oxidation of olefins within organic dye cation-exchanged zeolites. J Am Chem Soc, 1996,118: 10666~10667
[310] Clennan E L, Sram J P. Photochemical reactions in the interior of a zeolite. part 5: the origin of

the zeolite induced regioselectivity in the singlet oxygen ene reaction. Tetrahedron, 2000, 56: 6945～6950

[311] Tung C H, Wang H W, Ying Y M. Photosensitized oxidation of alkenes adsorbed on pentasil zeolites. J Am Chem Soc, 1998, 120: 5179～5186

[312] Tung C H, Wu L Z, Zhang L P et al. Supramolecular systems as microreactors: control of product selectivity in organic phototransformation. Acc Chem Res, 2003, 36: 39～47

[313] Tung C H, Guan J Q. Remarkable product selectivity in photosensitized oxidation of alkenes within nafion membranes. J Am Chem Soc, 1998, 120: 11874～11879

[314] Li H R, Wu L Z, Tung C H. Reactions of singlet oxygen with olefins and sterically hindered amine in mixed surfactant vesicles. J Am Chem Soc, 2000, 122: 2446～2451

[315] Li H R, Wu L Z, Tung C H. Controllable selectivity of photosensitized oxidation of olefins included in vesicles. Tetrahedron, 2000, 56: 7437～7442

[316] Natarajan A, Kaanumalle L S, Jockusch S et al. Controlling photoreactions with restricted spaces and weak intermolecular forces: exquisite selectivity during oxidation of olefins by singlet oxygen. J Am Chem Soc, 2007, 129: 4132, 4133

[317] McCapra F. Chemical generation of excited states: the basis of chemiluminescence and bioluminescence. Methods Enzymol, 2000, 305: 3～47

[318] Adam W, Kazakov D V, Kazakov V P. Singlet-oxygen chemiluminescence in peroxide reactions. Chem Rev, 2005, 105: 3371～3387

[319] Baader W J, Stevani C V, Bastos E L. Chemiluminescence of organic peroxides. *In*: Rappoport Z. Chemistry of Peroxides. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006, 2: 1211～1278

[320] De Vico L, Liu Y J, Krogh J W et al. Chemiluminescence of 1,2-Dioxetane. Reaction mechanism uncovered. J Phys Chem A, 2007, 111: 8013～8019

[321] Su Y, Chen H, Wang Z et al. Recent advances in chemiluminescence. Appl Spectros Rev, 2007, 42: 139～176

[322] Schuster G B. Chemiluminescence of organic peroxides, conversion of ground-state reactants to excited-state products by the chemically initiated electron-exchange luminescence mechanism. Acc Chem Res, 1979, 12: 366～373

[323] Matsumoto M, Watanabe N. Structural aspects of 1,2-dioxetanes active toward intramolecular charge-transfer-induced chemiluminescent decomposition. Bull Chem Soc Jpn, 2005, 78: 1899～1920

[324] Isobe H, Takano Y, Okumura M et al. Mechanistic insights in charge-transfer-induced luminescence of 1,2-dioxetanones with a substituent of low oxidation potential. J Am Chem Soc, 2005, 127: 8667～8679

[325] Adam W, Reinhardt D, Saha-Moeller C R. From the firefly bioluminescence to the dioxetane-based (AMPPD) chemiluminescence immunoassay: a retroanalysis. Analyst, 1996, 121: 1527～1531

[326] Matsumoto M, Watanabe N, Kasuga N C et al. Synthesis of 5-alkyl-1-aryl-4,4-dimethyl-2,6,7-trioxabicyclo{3. 2. 0}heptanes as a chemiluminescent substrate with remarkable thermal stability. Tetrahedron Lett, 1997, 38: 2863～2866

[327] Matsumoto M, Murakami H, Watanabe N. Thermal decomposition of 1-(aminophenyl)-5-tert-butyl-4,4-dimethyl-2,6,7-trioxabicyclo{3. 2. 0}heptanes: unusual O-O bond cleavage competing with normal fragmentation of 1,2-dioxetanes. Chem Commun, 1998, 21: 2319, 2320

[328] Watanabe N, Suganuma H, Kobayashi H et al. Synthesis of 3-alkoxy-3-aryl-4,4-diisopropyl-1,2-dioxetanes and their base-induced chemiluminescence. Tetrahedron, 1999,55: 4287～4298

[329] Wakasugi T, Fujimori K, Matsumoto M. Kinetics of base catalyzed chemiluminescence reaction of spiro{adamantane-1,3′-(4′-(m-hydroxyphenyl)-4′-methoxy-1′, 2′-dioxetane)}. Chem Lett, 2002, 31: 762,763

[330] Matsumoto M, Ito Y, Murakami M et al. Synthesis of 5-tert-butyl-1-(3-tert-butyldimethylsiloxy) phenyl-4,4-dimethyl-2,6,7-trioxabicyclo{3. 2. 0}heptanes and their fluoride-induced chemiluminescent decomposition: effect of a phenolic electron donor on the CIEEL decay rate in aprotic polar solvent. Luminescence, 2002,17: 305～312

[331] Matsumoto M, Suganuma H, Azami M et al. Synthesis and chemiluminescence of 3-biphenylyl-4,4-diisopropyl-3-methoxy-1,2-dioxetanes. Heterocycles, 1995,41: 2419～2422

[332] McCapra F. Charge transfer dioxetanes - a simple rationalization. Tetrahedron Lett, 1993,34: 6941～6944

[333] Adam W, Trofimov A V. The effect of meta versus para substitution on the efficiency of chemiexcitation in the chemically triggered electron-transfer-initiated decomposition of spiroadamantyl dioxetanes. J Org Chem, 2000,65: 6474～6478

[334] Watanabe N, Kobayashi H, Azami M et al. Synthesis of 3,3-diisopropyl-4-methoxy-4-(siloxy-2-naphthyl)-1, 2-dioxetanes and their F-induced chemiluminescent decomposition. Tetrahedron, 1999,55: 6831～6840

[335] Hoshiya N, Fukuda N, Maeda H et al. Synthesis and fluoride-induced chemiluminescent decomposition of bicyclic dioxetanes substituted with a 2-hydroxynaphthyl group. Tetrahedron, 2006, 62: 5808～5820

[336] Orlova G, Goddard J D, Brovko L Y. Theoretical study of the amazing firefly bioluminescence: The formation and structures of the light emitters. J Am Chem Soc, 2003, 125: 6962～6971

[337] Catherall C L R, Palmer T F, Cundall R B. Determination of absolute chemiluminescence quantum yields for reaction of bis(pentachlorophenyl) oxalate, hydrogen peroxide and fluorescent compounds. J Biolumin Chemilumin, 1989,3: 147～154

[338] Tsunoda M, Imai K. Analytical applications of peroxyoxalate chemiluminescence. Anal Chim Acta, 2005,541: 13～23

[339] Koike R, Motoyoshiya J, Takaguchi Y et al. The key intermediates that interact with the fluorophores in the peroxyoxalate chemiluminescence reaction of 2,4,6-trichlorophenyl N-aryl-N-tosyloxamates. Chem Commun, 2003, 794～795

[340] Roswell DF, White EH. The chemiluminescence of luminol and related hydrazides. *In*: Fleischer S, Fleischer B. Methods Enzymology. London: Academic Press, 1978, 409～423

[341] Barnett N W, Francis P S. Chemiluminescence: Liquid-Phase. *In*: Encyclopedia of Analytical Science. 2nd ed. London: Elsevier Academic Press, 2005

[342] Marquette C A, Blum L J. Applications of the luminol chemiluminescent reaction in analytical chemistry. Anal Bioanal Chem, 2006,385: 546～554

[343] Nakashima K. Lophine derivatives as versatile analytical tools. Biomed. Chromatogr, 2003,17: 83～95

[344] White E H, Harding M J C. Chemiluminescence in liquid solutions, chemiluminescence of lophine and its derivatives. Photochem Photobiol, 1965,4: 1129～1155

[345] Berger A W, Driscoll J N, Driscoll J S et al. Chemiluminescence of indole derivatives in dimethyl

sulfoxide. Photochem Photobiol, 1968,7: 415～420

[346] Lee W Y, Nieman T A. Evaluation of use of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(III) as a Chemiluminescent reagent for quantitation in Flowing Streams. Anal Chem, 1995,67: 1789～1796

[347] Lee W Y. Tris-(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) electrogenerated chemiluminescence in analytical science. Mikrochim Acta, 1997,127: 19～39

[348] Gorman B A, Francis P S, Barnett N W. Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) chemiluminescence. Analyst, 2006,131: 616～639

[349] Garcla-Campana A M, Baeyens W R G. Chemiluminescence in analytical chemistry. New York: Marcel Dekker, 2001

[350] Robards K, Worsfold P J. Analytical applications of liquid-phase chemiluminescence. Anal Chim Acta, 1992,266: 147～173

[351] Zhang Z, Zhang S, Zhang X. Recent developments and applications of chemiluminescence sensors. Anal Chim Acta, 2005,541: 37～46

[352] Bowie A R, Sanders M G, Worsfold P J. Analytical applications of liquid phase chemiluminescence reactions-a review. J Biolumin Chemilumin, 1996,11: 61～90

[353] Garcia-Campana A M, Baeyens W R G, Cuadros-Rodriguez L et al. Potential of chemiluminescence and bioluminescence in organic analysis. Curr Org Chem, 2002,6: 1～20

[354] Fletcher P, Andrew K N, Calokerinos A C et al. Analytical applications of flow injection with chemiluminescence detection-a review. Luminescence, 2001,16: 1～23

[355] Danielson N D. Analytical applications: flow injection, liquid chromatography, and capillary electrophoresis. Electrogenerated Chemiluminescence, 2004, 397～444

[356] Nakashima K, Imai K. LC - chemiluminescence detection. Methods Chromatogr, 1996,1: 99～122

[357] Yamaguchi M, Yoshida H, Nohta H. Luminol-type chemiluminescence derivatization reagents for liquid chromatography and capillary electrophoresis. J Chromatogr A, 2002,950: 1～19

[358] Hutte R S, Sievers R E, Birks J W. Gas chromatography detectors based on chemiluminescence. J Chromatogr Sci, 1986,24: 499～505

[359] Yan X. Unique selective detectors for gas chromatography: nitrogen and sulfur chemiluminescence detectors. J Sep Sci, 2006,29: 1931～1945

[360] Liu Y M, Cheng J K. Ultrasensitive chemiluminescence detection in capillary electrophoresis. J Chromatogr A, 2002,959: 1～13

[361] Huang X J, Fang Z L. Chemiluminescence detection in capillary electrophoresis. Anal Chim Acta, 2000,414: 1～14

[362] Gubitz G, Schmid M G, Silviaeh H et al. Chemiluminescence flow-injection immunoassays. Crit Rev Anal Chem, 2001,31: 167～174

[363] Weeks I. Chemiluminescence immunoassay. *In*: Price C P, Newman D J. Principles and Practice of Immunoassay. 2nd ed. London: Macmillan Reference, 1997, 425: 427～442

[364] Kricka L J. Clinical applications of chemiluminescence. Anal Chim Acta, 2003,500: 279～286

[365] Dodeigne C, Thunus L, Lejeune R. Chemiluminescence as diagnostic tool, A review. Talanta, 2000,51: 415～439

[366] Mervartova K, Polasek M, Martinez C J. Recent applications of flow - injection and sequential- injection analysis techniques to chemiluminescence determination of pharmaceuticals. J Pharm Biomed Anal, 2007,45: 367～381

[367] Li F, Zhang C, Guo X et al. Chemiluminescence detection in HPLC and CE for pharmaceutical and biomedical analysis. Biomed Chromatogr, 2003,17: 96～105
[368] Ivanov S K. Chemiluminescence analysis and its application in environmental chemistry. Oxid Commun, 1994,17: 73～83
[369] 范顺利，赵利霞，林金明. 环境分析化学中化学发光分析的研究与应用. 环境化学，2007, 26: 92～105
[370] Navas M J, Jimenez A M. Review of chemiluminescent methods in food analysis. Food Chem, 1996, 55: 7～15
[371] Cadet J, Courdavault S, Ravanat J L et al. UVB and UVA radiation-mediated damage to isolated and cellular DNA. Pure Appl Chem, 2005, 77: 947～961
[372] Cadet J, Vigny P. The photochemistry of nucleic acids. *In*: Morrison H. Bioorganic Photochemistry: Photochemistry and the Nucleic Acids. New York: Wiley and Sons, 1990, 1～272
[373] Cadet J, Sage E, Douki T. Ultraviolet radiation -mediated damage to cellular. DNA Mut Res Fund Mol Mech Mut, 2005, 571: 3～17
[374] Pfeifer G P, You Y H. Besaratinia a mutations induced by ultraviolet light. Mut Res Fund Mol Mech Mut, 2005, 571: 19～31
[375] Burrows C J, Muller J G. Oxidative nucleobase modifications leading to strand scission. Chem Rev, 1998, 98: 1109～1151
[376] Taylor J S. Unraveling the molecular pathway from sunlight to skin cancer. Acc Chem Res, 1994, 27: 76～82
[377] Pfeifer G P. Formation and processing of UV photoproducts: effects of DNA sequence and chromatin environment. Photochem Photobiol, 1997,65: 270～283
[378] Yoon J H, Lee C S, O'Connor T et al. The DNA damage spectrum produced by simulated sunlight. J Mol Biol, 2000,299: 681～693
[379] Rochette P J, Therrien J P, Drouin R et al. UVA-induced cyclobutane pyrimidine dimers form predominantly at thymine - thymine dipyrimidines and correlate with the mutation spectrum in rodent cells. Nucleic Acids Res, 2003,31: 2786～2794
[380] Douki T, Reynaud-Angelin A, Cadet J et al. Bipyrimidine photoproducts rather than oxidative lesions are the main type of DNA damage involved in the genotoxic effect of solar UVA radiation. Biochemistry, 2003,42: 9221～9226
[381] Cooke M S, Evans M D, Dizdaroglu M et al. Oxidative DNA damage: mechanisms, mutation, and disease. Faseb J, 2003,17: 1195～1214
[382] Yun B H, Lee Y A, Kim S K et al. Photosensitized oxidative DNA damage: from hole injection to chemical product formation and strand cleavage. J Am Chem Soc, 2007,129: 9321～9332
[383] Nunez M E, Hall D B, Barton J K. Long-range oxidative damage to DNA: effects of distance and sequence. Chem Biol, 1999,6: 85～97
[384] Schuster G B. Long-range charge transfer in DNA: transient structural distortions control the distance dependence. Acc Chem Res, 2000,33: 253～260
[385] Giese B. Long-distance electron transfer through DNA. Annu Rev Biochem, 2002,71: 51～70
[386] Steenken S, Jovanovic S V. How easily oxidizable is DNA? One-electron reduction potentials of adenosine and guanosine radicals in aqueous solution. J Am Chem Soc, 1997,119: 617,618
[387] Crespo-Hernandez C E, Close D M, Gorb L et al. Determination of redox potentials for the Watson-Crick base pairs, DNA nucleosides, and relevant nucleoside analogues. J Phys Chem B, 2007,

111：5386～5395

[388] Seidel C A M, Schulz A, Sauer M H M. Nucleobase-specific quenching of fluorescent dyes. 1. nucleobase one-electron redox potentials and their correlation with static and dynamic quenching efficiencies. J Phys Chem, 1996,100：5541～5553

[389] Fukuzumi S, Miyao H, Ohkubo K et al. Electron-transfer oxidation properties of DNA bases and DNA oligomers. J Phys Chem A, 2005,109：3285～3294

[390] Jovanovic S V, Simic M G. One-electron redox potentials of purines and pyrimidines. J Phys Chem, 1986,9：974～978

[391] Candeias L P, Steenken S. Structure and acid-base properties of one-electron-oxidized deoxyguanosine, guanosine, and 1-methylguanosine. J Am Chem Soc, 1989,111：1094～1099

[392] Kobayashi K, Tagawa S. Direct observation of guanine radical cation deprotonation in duplex DNA using pulse radiolysis. J Am Chem Soc, 2003,125：10213～10218

[393] Kovalsky O I, Panutin I G, Budowsky E I. Photochem. Photobiol, 1990,52：509～517

[394] Saito I, Takayama M, Sugiyama H et al. Photoinduced DNA cleavage via electron transfer：demonstration that guanine residues located 5′ to guanine are the most electron-donating sites. J Am Chem Soc, 1995,117：6406～6407

[395] Saito I, Takayama M, Sugiyama H et al. *In*：Meunier B. DNA and RNA Cleavers and Chemotherapy of Cancer and Viral Diseases. Dordrecht：Kluwer, 1996

[396] Neeley W L, Essigmann, John M. Mechanisms of formation, genotoxicity, and mutation of guanine oxidation products. Chem Res Toxicol, 2006,19：491～505

[397] Cadet J, Bellon S, Berger M et al. Recent aspects of oxidative DNA damage：guanine lesions, measurement and substrate specificity of DNA repair glycosylases. Biol Chem, 2002,383：933～943

[398] Ravanat J L, Duretz B, Guiller A et al. Isotope dilution high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry assay for the measurement of 8-oxo-7,8-dihydro-2′-deoxyguanosine in biological samples. J Chromatogr B, 1998,715：349～356

[399] Kino K, Sugiyama H. UVR-induced G-C to C-G transversions from oxidative DNA damage. Mutat Res, 2005,571：33～42

[400] Candeias L P, Steenken S. Reaction of HO• with guanine derivatives in aqueous solution：formation of two different redoxactive OH-adduct radicals and their unimolecular transformation reactions. Properties of G(-H)•. Chemistry, 2000,6：475～484

[401] Tudek B. Imidazole ring-opened DNA purines and their biological significance. J Biochem Mol Biol, 2003,36：12～19

[402] Misiaszek R, Crean C, Joffe A et al. Oxidative DNA damage associated with combination of guanine and superoxide radicals and repair mechanisms via radical trapping. J Biol Chem, 2004,279：32106～32115

[403] Bjelland S, Seeberg E. Mutagenicity, toxicity and repair of DNA base damage induced by oxidation. Mutat Res, 2003,531：37～80

[404] Steenken S, Jovanovic S V, Bietti M et al. The trap depth (in DNA) of 8-oxo-7,8-dihydro-2′deoxyguanosine as derived from electron-transfer equilibria in aqueous solution. J Am Chem Soc, 2000,122：2373～2374

[405] Shafirovich V, Cadet J, Gasparutto D et al. Direct spectroscopic observation of 8-oxo-7,8-dihydro-2′-deoxyguanosine radicals in double-stranded DNA generated by one-electron oxidation at a dis-

tance by 2-aminopurine radicals. J Phys Chem B, 2001,105: 586～592

[406] Lee P C C, Rodgers M A J. Laser flash photokinetic studies of rose bengal sensitized photodynamic interactions of nucleotides and DNA. Photochem Photobiol, 1987,45: 79～86

[407] Belvedere A, Bosca F, Catalfo A et al. Type II guanine oxidation photoinduced by the antibacterial fluoroquinolone rufloxacin in isolated DNA and in 2′-deoxyguanosine. Chem Res Toxicol, 2002, 15: 1142～1149

[408] Sheu C, Kang P, Khan S et al. Low-temperature photosensitized oxidation of a guanosine derivative and formation of an imidazole ring-opened product. J Am Chem Soc, 2002,124: 3905～3913

[409] Prat F, Hou C C, Foote C S. Determination of the quenching rate constants of singlet oxygen by derivatized nucleosides in non-aqueous solution. J Am Chem Soc, 1997,119: 5051,5052

[410] Lee P C C, Rodgers M A J. Laser flash photokinetic studies of rose bengal sensitized photodynamic interactions of nucleotides and DNA. Photochem Photobiol, 1987,45: 79～86

[411] Martinez G R, Ravanat J L, Medeiros M H G et al. Synthesis of a naphthalene endoperoxide as a source of ^{18}O-labeled singlet oxygen for mechanistic studies. J Am Chem Soc, 2000,122: 10212～10213

[412] Sheu C, Foote C S. Reactivity toward singlet oxygen of a 7,8-dihydro-8-oxoguanosine ("8-hydroxyguanosine") formed by photooxidation of a guanosine derivative. J Am Chem Soc, 1995,117: 6439～6442

[413] McCallum J E, Kuniyoshi C Y, Foote C S. Characterization of 5-hydroxy-8-oxo-7, 8-dihydroguanosine in the photosensitized oxidation of 8-oxo-7,8-dihydroguanosine and its rearrangement to spiroiminodihydantoin. J Am Chem Soc, 2004,126: 16777～16782

[414] Ye Y, Muller J G, Luo W et al. Formation of ^{13}C-, ^{15}N-, and ^{18}O labeled guanidinohydantoin from guanosine oxidation with singlet oxygen. Implications for structure and mechanism. J Am Chem Soc, 2003,125: 13926～13927

[415] Ravanat J L, Martinez G R, Medeiros M H G et al. Singlet oxygen oxidation of 2′-deoxyguanosine. Formation and mechanistic insights. Tetrahedron, 2006,62: 10709～10715

[416] Ravanat J L, Saint-Pierre C, Di Mascio P et al. Damage to isolated DNA mediated by singlet oxygen. Helv Chim ACTA, 2001,84: 3702～3709

[417] Ravanat J L, Sauvaigo S, Caillat S et al. Singlet oxygen-mediated damage to cellular DNA determined by the comet assay associated with DNA repair enzymes. Biol Chem, 2004,385: 17～20

[418] Ravanat J L, Di Mascio P, Martinez G R et al. Singlet oxygen induces oxidation of cellular DNA. J Biol Chem, 2000,275: 40601～40604

[419] Sheu C, Foote C S. Photosensitized oxygenation of a 7,8-dihydro-8-oxoguanosine derivative. Formation of dioxetane and hydroperoxide intermediates. J Am Chem Soc, 1995,117: 474～477

[420] Martinez G R, Medeiros M H, Ravanat J L et al. [^{18}O]-labeled singlet oxygen as a tool for mechanistic studies of 8-oxo-7,8-dihydroguanine oxidative damage: Detection of spiroiminodihydantoin, imidazolone and oxazolone derivatives. Biol Chem, 2002,383: 607～617

[421] Davies M J. The oxidative environment and protein damage. Biochim Biophys Acta, 2005,1703: 93～109

[422] Grossweiner L I. Photochemistry of proteins: a review. Curr Eye Res, 1984,3: 137～144

[423] Bensasson R V, Land E J, Truscott T G. Excited states and free radicals in biology and medicine. Oxford: Oxford University Press, 1993

[424] Giacomoni P U. Sun Protection in man—comprehensive series in photosciences. Amsterdam:

Elsevier, 2001, 3: 1～757

[425] Davies M J. Reactive species formed on proteins exposed to singlet oxygen photochem. Photobiol Sci, 2004,3: 17～25

[426] Davies M J. Singlet oxygen-mediated damage to proteins and its consequences. Biochem. Biophys Res Commun, 2003,305: 761～770

[427] Matheson I B C, Etheridge R D, Kratowich N R et al. The quenching of singlet oxygen by amino acids and proteins. Photochem Photobiol, 1975,21: 165～171

[428] Posadaz A, Biasutti A, Casale C et al. A rose bengal-sensitized photooxidation of the dipeptides L-tryptophyl-L-phenylalanine, L-tryptophyl-L-tyrosine and L-tryptophyl-L-tryptophan: kinetics, mechanism and photoproducts. Photochem Photobiol, 2004,80: 132～138

[429] Morgan P E, Dean R T, Davies M J. Protective mechanisms against peptide and protein peroxides generated by singlet oxygen. Free Radical Biol Med, 2004,36: 484～496

[430] Nakagawa M, Okajima H, Hino T. Photosensitized oxygenation of Nb-methoxycarbonyl-tryptamines. A new pathway to kynurenine derivatives. J Am Chem Soc, 1977,99: 4424～4429

[431] Saito I, Matsuura T, Nakagawa M et al. Peroxidic intermediates in photosensitized oxygenation of tryptophan derivatives. Acc Chem Res, 1977,10: 346～352

[432] Redmond R W, Gamlin J N. A compilation of singlet oxygen yields from biologically relevant molecules. Photochem Photobiol, 1999,70: 391～475

[433] Walrant P, Santus R. N-formyl-kynurenine, a tryptophan photooxidation product, as a photodynamic sensitizer. Photochem Photobiol, 1974,19: 411～417

[434] Pileni M P, Giraud M, Santus R. Kynurenic acid. II. Photosensitizing properties. Photochem Photobiol, 1979,30: 257～261

[435] Nakagawa M, Watanabe H, Kodato S et al. A valid model for the mechanism of oxidation of tryptophan to formylkynurenine 25 years later. Proc Natl Acad Sci USA, 1977,74: 4730～4733

[436] Posadaz A, Biasutti A, Casale C et al. Rose bengal-sensitized photooxidation of the dipeptides L-tryptophyl-L-phenylalanine, L-tryptophyl-L- tyrosine and L-tryptophyl-L-tryptophan: Kinetics, mechanism and photoproducts. Photochem Photobiol, 2004,80: 132～138

[437] Wright A, Bubb W A, Hawkins C L et al. Singlet oxygen -mediated protein oxidation: Evidence for the formation of reactive side chain peroxides on tyrosine residues. Photochem Photobiol, 2002,76: 35～46

[438] Criado S, Marioli J M, Allegretti P E et al. Oxidation of di- and tripeptides of tyrosine and valine mediated by singlet molecular oxygen , phosphate radicals and sulfate radicals. J Photochem Photobiol B: Biol, 2001,65: 74～84

[439] Criado S, Soltermann A T, Marioli J M et al. Sensitized photooxidation of di- and tripeptides of tyrosine. Photochem Photobiol, 1998,68: 453～458

[440] Kang P, Foote C S. Synthesis of a C-13, N-15 labeled imidazole and characterization of the 2,5-endoperoxide and its decomposition. Tetrahedron Lett, 2000,41: 9623～9626

[441] Tomita M, Irie M, Ukita T. Sensitized photooxidation of histidine and its derivatives, Products and mechanism of the reaction. Biochemistry, 1969,8: 5149～5160

[442] Sysak P K, Foote C S, Ching T Y. Chemistry of singlet oxygen—XXV. Photooxygenation of methionine. Photochem Photobiol, 1977,26: 19～27

[443] Foote C S, Peters J W. Chemistry of singlet oxygen. XIV. A reactive intermediate in sulfide photooxidation. J Am Chem Soc, 1971,93: 3796～3975

[444] Rougee M, Bensasson R V, Land E J et al. Deactivation of singlet molecular oxygen by thiols and related compounds, possible protectors against skin photosensitivity. Photochem Photobiol, 1988, 47: 485～489

[445] Wright A, Hawkins C L, Davies M J. Photo-oxidation of cells generates long-lived intracellular protein peroxides. Free Radical Biol Med, 2003,34: 637～647

[446] Alarcon E, Henriquez C, Aspee A et al. Chemiluminescence associated with singlet oxygen reactions with amino acids, peptides and proteins. Photochem Photobiol, 2007,83: 475～480

[447] Hampton M B, Morgan P E, Davies M J. Inactivation of cellular caspases by peptide-derived tryptophan and tyrosine peroxides. FEBS Lett, 2002,527: 289～292

[448] Morgan P E, Dean R T, Davies M J. Inhibition of glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase by peptide and protein peroxides generated by singlet oxygen attack. Eur J Biochem, 2002, 269: 1916～1925

[449] Linetsky M, Ortwerth B J. Quantitation of the singlet oxygen produced by UVA irradiation of human lens proteins. Photochem Photobiol, 1997,65: 522～529

[450] Dillon J, Ortwerth B J, Chignell C F et al. Electron paramagnetic resonance and spin trapping investigations of the photoreactivity of human lens proteins. Photochem Photobiol, 1999,69: 259～264

[451] Giblin F J, Leverenz V R, Padgaonkar V A et al. UVA light in vivo reaches the nucleus of the guinea pig lens and produces deleterious, oxidative effects. Exp Eye Res, 2002,75: 445～458

[452] Balasubramanian D, Du X, Zigler J S J. The reaction of singlet oxygen with proteins, with special reference to crystallins. Photochem Photobiol, 1990,52: 761～768

[453] Shen H R, Spikes J D, Kopeckova P et al. Photodynamic crosslinking of proteins. II. Photocrosslinking of a model protein-ribonuclease A. J Photochem Photobiol B: Biol, 1996,35: 213～219

[454] Shen H R, Spikes J D, Smith C J et al. Photodynamic cross-linking of proteins IV. Nature of the His-His bond(s) formed in the rose bengal-photosensitized cross-linking of N-benzoyl-Lhistidine. J Photochem Photobiol A: Chem, 2000,130: 1～6

[455] Cabiscol E, Ros J. Oxidative damage to proteins: structural modifications and consequences in cell function. Redox Proteomics, 2006, 399～471

[456] Morison W L, Honigsmann H. Psoralen photochemotherapy. Basic Clin Dermatol, 2007, 38: 347～358

[457] Ibbotson S H, Szeimies R M. Photodynamic therapy. Basic Clin Dermatol, 2007,38: 369～388

[458] Silva J N, Filipe P, Morliere P et al. Photodynamic therapies: Principles and present medical applications. Bio-Med Mater Eng, 2006,16: S147～S154

[459] Szacilowski K, Macyk W, Drzewiecka-Matuszek A et al. Bioinorganic photochemistry: frontiers and mechanisms. Chem Rev, 2005,105: 2647～2694

[460] Dalla Via L, Magno S M. Photochemotherapy in the treatment of cancer. Curr Med Chem, 2001, 8: 1405～1418

[461] Patrice T, Olivier D, Bourre L. PDT in clinics: indications, results, and markets. J Environ Pathol Toxicol Oncol, 2006,25: 467～485

[462] Bordin F. Photochemical mechanism of DNA damage induced by furocoumarins. Adv Biomed Appl Photochem Photobiol, 2002, 95～113

[463] Koulu L, Jansen C T. Skin photosensitizing and Langerhans' cell depleting activity of topical

(bath) PUVA therapy: comparison of trimethylpsoralen and 8-methoxypsoralen. Acta dermato-venereologica, 1983,63: 137～141
[464] McNeely W, Goa K L. 5-methoxypsoralen: a review of its effects in psoriasis and vitiligo. Drugs, 1998,56: 667～690
[465] de Wolff F A, Thomas T V. Clinical pharmacokinetics of methoxsalen and other psoralens. Clin. pharmacokinet, 1986,11: 62～75
[466] Pathak M A, Fitzpatrick T B. The evolution of photochemotherapy with psoralens and UVA (PUVA): 2000 BC to 1992 AD. J Photochem Photobiol B: Biol, 1992,14: 3～22
[467] Bethea D, Fullmer B, Syed S et al. Psoralen photobiology and photochemotherapy: 50 years of science and medicine. J Dermatol Sci, 1999,19: 78～88
[468] Knobler R, Heald P W. Extracorporeal photochemotherapy (photopheresis). Basic Clin Dermatol, 2007,38: 359～368
[469] Mantulin W W, Song P S. Excited states of skin-sensitizing coumarins and psoralens, Spectroscopic studies. J Am Chem Soc, 1973,95: 5122～5129
[470] Lai T I, Lim B T, Lim E C. Photophysical properties of biologically important molecules related to proximity effects: psoralens. J Am Chem Soc, 1982,104: 7631～7635
[471] Kitamura N, Kohtani S, Nakagaki R. Molecular aspects of furocoumarin reactions: photophysics, photochemistry, photobiology, and structural analysis. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev, 2005,6: 168～185
[472] Collet M, Hoebeke M, Piette J et al. Photosensitized generation of hydroxyl radical by eight new sulfur and selenium analogs of psoralen. J Photochem Photobiol B: Biol, 1996,35: 221～231
[473] Kitamura N, Kohtani S, Nakagaki R. Molecular aspects of furocoumarin reactions: photophysics, photochemistry, photobiology, and structural analysis. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev, 2005,6: 168～185
[474] Shim S C, Jeon Y H, Kim D W et al. Photochem Photobiol of psoralens. J Photosci, 1995,2: 37～45
[475] Isaacs S T, Shen C K, Hearst J E et al. Synthesis and characterization of new psoralen derivatives with superior photoreactivity with DNA and RNA. Biochemistry, 1977,16: 1058～1064
[476] Rajski S R, Williams R M. DNA crosslinking agents as antitumor drugs. Chem Rev, 1998,98: 2723～2795
[477] Caffieri S. Furocoumarin photolysis: chemical and biological aspects. Photochem Photobiol Sci, 2002,1: 149～157
[478] Stern R S, Thibodeau L A, Kleinerman R A et al. 22 participating investigators. risk of cutaneous carcinoma in patients treated with oral methoxsalen photochemotherapy for psoriasis. New Engl J Med, 1979,300: 809～813
[479] Stern R S, Laird N, Melski J et al. Cutaneous squamous-cell carcinoma in patients treated with PUVA. New Engl. J Med, 1984,310: 1156～1161
[480] Nijsten T E, Stern R S. The increased risk of skin cancer is persistent after discontinuation of psoralen+ultraviolet A: a cohort study. J Invest Dermatol, 2003,121: 252～258
[481] Stern R S. Psoralen and ultraviolet a light therapy for psoriasis. New Engl. J Med, 2007,357: 682～690
[482] McKenna K E. Iatrogenic skin cancer: induction by psoralen/ultraviolet a and immunosuppression of organ transplant recipients. Photodermatol Photoimmunol Photomed, 2004,20: 289～296

[483] Lindelof B. Risk of melanoma with psoralen/ultraviolet a therapy for psoriasis, do the known risks now outweight the benefits? Drug Safety, 1999,20: 289～297

[484] Santana L, Uriarte E, Roleira F et al. Furocoumarins in medicinal chemistry. synthesis, natural occurrence, and biological activity. Curr Med Chem, 2004,11: 3239～3261

[485] Rodighiero P, Guiotto A, Chilin A et al. Angular furoquinolinones and psoralen analogs: novel antiproliferative agents for skin diseases. synthesis, biological activity, mechanism of action, and computer-aided studies. J Med Chem, 1996,39: 1293～302

[486] Dubertret L, Averbeck D, Zajdela F et al. Photochemotherapy (PUVA) of psoriasis using 3-carbethoxypsoralen, a non-carcinogenic compound in mice. Br J Dermatol, 1978,101: 379～389

[487] Dall'Acqua F, Vedaldi D, Caffini S et al. New monofunctional reagents for DNA as possible agents for the photochemotherapy of psoriasis: derivatives of 4, 5'-dimethylangelicin. J Med Chem, 1981,24: 178～184

[488] Dolmans D E, Fukumura D, Jain R K. Photodynamic therapy for cancer. Nat Rev Cancer, 2003, 3: 380～387

[489] Calzavara Pinton P G, Venturini M, Sala R. Photodynamic therapy: update 2006. Part 1: Photochemistry Photobiology. J Eur Acad Dermatol Venereol, 2007,21: 293～302

[490] Calzavara-Pinton P G, Venturini M, Sala R. Photodynamic therapy: update 2006. Part 2: Clinical results. J Eur Acad Dermatol Venereol, 2007,21: 439～451

[491] Palumbo G. Photodynamic therapy and cancer: a brief sightseeing tour. Expert Opin Drug Deliv, 2007,4: 131～148

[492] Szeimies R M, Drager J, Abels C et al. History of photodynamic therapy in dermatology. *In*: Calzavara-Pinton P G, Ortel B, Szeimies R M. Photodynamic Therapy and Fluorescence Diagnosis in Dermatology. Amsterdam: Elsevier, 2001, 13～16

[493] Detty M R, Gibson S L, Wagner S J. Current clinical and preclinical photosensitizers for use in photodynamic therapy. J Med Chem, 2004,47: 3897～3915

[494] Gorman S A, Brown S B, Griffiths J. An overview of synthetic approaches to porphyrin, phthalocyanine, and phenothiazine photosensitizers for photodynamic therapy. J Environ Pathol Toxicol Oncol, 2006,25: 79～108

[495] Wan S, Parrish J A, Anderson R R et al. Transmittance of nonionizing radiation in human tissue. Photochem Photobiol, 1981,34: 679～684

[496] Lehmann P. Methyl aminolaevulinate-photodynamic therapy: a review of clinical trials in the treatment of actinic keratoses and nonmelanoma skin cancer. Br J Dermatol, 2007,156: 793～801

[497] Gold M H. Aminolevulinic acid photodynamic therapy: medical evidence for its expanded use. Expert Rev Med Devices, 2006,3: 357～371

[498] Fotinos N, Campo M A, Popowycz F et al. 5-aminolevulinic acid derivatives in photomedicine: Characteristics, application and perspectives. Photochem Photobiol, 2006,82: 994～1015

[499] Kelty C J, Brown N J, Reed M W R et al. The use of 5-aminolaevulinic acid as a photosensitiser in photodynamic therapy and photodiagnosis. Photochem Photobiol Sci, 2002,1: 158～168

[500] Nyman E S, Hynninen P H. Research advances in the use of tetrapyrrolic photosensitizers for photodynamic therapy. J Photochem Photobiol B: Biol, 2004,73: 1～28

[501] Sternberg E D, Dolphin D, Bruckner C. Porphyrin-based photosensitizers for use in photodynamic therapy. Tetrahedron, 1998,54: 4151～4202

[502] Hilmey D G, Abe M, Nelen M I et al. Water-soluble, coremodified porphyrins as novel longer-

wavelength-absorbing sensitizers for photodynamic therapy. 2. Effects of core heteroatoms and meso-substituents on biological activity. J Med Chem, 2002,45: 449～461
[503] Sessler J L, Miller R A. Texaphyrins, new drugs with diverse clinical applications in radiation and photodynamic therapy. Biochem Pharmacol, 2000,59: 733～739
[504] Sessler J L, Kral V, Hoehner M C et al. New texaphyrin -type expanded porphyrins. Pure Appl Chem, 1996,68: 1291～1295
[505] Magda D, Miller R A. Motexafin gadolinium: a novel redox active drug for cancer therapy. Semin Cancer Biol, 2006,16: 466～476
[506] Sharman W M, Allen C M, van Lier J E. Photodynamic therapeutics: basic principles and clinical applications. Drug Discov Today, 1999,4: 507～517
[507] Spikes J D. New trends in photobiology, Chlorins as photosensitizers in biology and medicine. J Photochem Photobiol B: Biol, 1990,6: 259～274
[508] Kreimer-Birnbaum M. Modified porphyrins, chlorins, phthalocyanines, and purpurins: second-generation photosensitizers for photodynamic therapy. Semin Hematol, 1989,26: 157～173
[509] Chen Y H, Li G L, Pandey R K. Synthesis of bacteriochlorins and their potential utility in photodynamic therapy (PDT). Curr Org Chem, 2004,8: 1105～1134
[510] Ogura S, Tabata K, Fukushima K et al. Development of phthalocyanines for photodynamic therapy. J Porphyrins Phthalocyanines, 2006,10: 1116～1124
[511] Tedesco A C, Rotta J C G, Lunardi C N. Synthesis, photophysical and photochemical aspects of phthalocyanines for photodynamic therapy. Curr Org Chem, 2003,7: 187～196
[512] Ali H, Van Lier J E. Metal complexes as photo- and radiosensitizers. Chem Rev, 1999,99: 2379～2450
[513] Bonnett R. Metal complexes for photodynamic therapy. *In*: McCleverty J A, Meyer T J. Comprehensive Coordination Chemistry II. Amsterdam: Elsevier, 2004, 9: 945～1003
[514] Bernal S D, Lampdis T J, McIsaac R M et al. Anticarcinoma activity in vivo of rhodamine 123, a mitochondrial- specific dye. Science, 1986, 222: 169～172
[515] Harris F, Chatfield L K, Phoenix D A. Phenothiazinium based photosensitisers - photodynamic agents with a multiplicity of cellular targets and clinical applications. Curr Drug Targets, 2005,6: 615～627
[516] Harris F, Phoenix D A. Phenothiazinium based photo-sensitizers: a novel approach to antibacterial therapy. Recent Res Dev Microbiol, 2004,8: 131～145
[517] Wainwright M, Giddens R M. Phenothiazinium photosensitisers: choices in synthesis and application. Dyes Pigmen, 2003,57: 245～257
[518] Tardivo J P, Del Giglio A, Santos de Oliveira C et al. Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications. Photodiagn Photodyn Ther, 2005,2: 175～191
[519] Ogata M, Inanami O, Nakajima M et al. Ca^{2+}-dependent and caspace-3-independent apoptosis caused by damage in Golgi apparatus due to 2,4,5,7- tetrabromorhodamine 123 bromide-induced photodynamic effects. Photochem Photobiol, 2003,78: 241～247
[520] Detty M R, Prasad P N, Donnelly D J et al. Synthesis, properties, and photodynamic properties in vitro of heavy-chalcogen analogues of tetramethylrosamine. Bioorg Med Chem, 2004, 12: 2537～2544
[521] Ohulchanskyy T Y, Donnelly D J, Detty M R et al. Heteroatom substitution induced changes in excited-state photophysics and singlet oxygen generation in chalcogenoxanthylium dyes: effect of

sulfur and selenium substitutions. J Phys Chem B, 2004,108: 8668～8672
[522] Holt J J, Gannon M K, Tombline G et al. A cationic chalcogenoxanthylium photosensitizer effective in vitro in chemosensitive and multidrug-resistant cells. Bioorg Med Chem, 2006,14: 8635～8643
[523] Detty M R, Gibson S L, Hilf R. Comparison of the dark and light-induced toxicity of thio and seleno analogues of the thiopyrylium dye AA1. Bioorg Med Chem, 2004,12: 2589～2596
[524] Clarke M J. Ruthenium metallopharmaceuticals. Coord Chem Rev, 2002,232: 69～93
[525] DeRosa M C, Crutchley R J. Photosensitized singlet oxygen and its applications. Coord Chem Rev, 2002,233～234, 351～371
[526] Moucheron C, Kirsch-De Mesmaeker A, Kelly J M. Photoreactions of ruthenium(II) and osmium (II) complexes with deoxyribonucleic acid (DNA). J Photochem Photobiol B: Biol, 1997,40: 91～106
[527] Strouse G F, Schoonover J R, Duesing R et al. Influence of electronic delocalization in metal-to-ligand charge transfer excited states. Inorg Chem, 1995,34: 473～487
[528] Boyde S, Strouse G F, Jones W E Jr et al. The effect on MLCT excited states of electronic delocalization in the acceptor ligand. J Am Chem Soc, 1990,112: 7395～7396
[529] Grosshenny V, Harriman A, Romero F M et al. Electron delocalization in ruthenium(II) and osmium(II) 2,2′-bipyridyl complexes formed from ethynyl-bridged ditopic ligands. J Phys Chem, 1996,100: 17472～17484
[530] Olivo M, Chin W. Perylenequinones in photodynamic therapy: cellular versus vascular response. J Environmen Pathol Toxicol Oncol, 2006,25: 223～237
[531] Jiang L, He Y. Photophysics, photochem, photobiol, of hypocrellin photosensitizers. Chin Sci Bull, 2001,46: 6～16
[532] 蒋丽金,何玉英. 竹红菌素类光敏剂的光物理、光化学及光生物. 科学通报, 2000,45: 2019～2032
[533] Xu S, Zhang X, Chen S et al. Novel phototherapeutic agents: investigation and progress of hypocrellin derivatives. Chin Sci Bull, 2003,48: 1775～1785
[534] Diwu Z. Novel therapeutic and diagnostic applications of hypocrellins and hypericins. Photochem Photobiol, 1995,61: 529～539
[535] Yu C, Huang T, Ding Z et al. Encyclopedia of Chinese medicines, Vol. 1,北京:中国医药科技出版社, 1993, 1187
[536] Wan X Y, Chen Y T. Hypocrellin A, a new drug for photochemo-therapy. 科学通报, 1981,26: 1040～1042
[537] Dumas S, Jardon P, Lepretre J C et al. Electrochemical behaviour of hypocrellin A in acetonitrile and aqueous micellar media. New J Chem, 2001,25: 1313～1318
[538] Dumas S, Lepretre J C, Lepellec A et al. Reactivity of the photoexcited forms of hypericin, hypocrellin A, Hypocrellin B and methylated Hypericin towards molecular oxygen The role of charge transfer interaction. J Photochem Photobiol A: Chem, 2004,163: 297～306
[539] Ma J, Zhao J, Jiang L. Effect of structural modification on photodynamic activity of hypocrellins. Photochem Photobiol, 2001,74: 143～148
[540] Xu S, Zhang X, Chen S et al. Novel phototherapeutic agents: investigation and progress of hypocrellin derivatives. Chin Sci Bull, 2003,48: 1775～1785
[541] Liu J, Diwu, Z, Lown J W. Synthetic studies in novel hypocrellin B derivatives. Tetrahedron,

1993,49: 10785～10792

[542] Zeng Z, Qiao R, Zhou J et al. Photodynamic properties of dipeptide-modified hypocrellin derivatives: The Role of Tyrosine and Tryptophan Groups. J Phys Chem B, 2007,111: 3742～3749

[543] Zeng Z, Zhou J, Zhang Y et al. Photodynamic properties of hypocrellin a, complexes with rare earth trivalent ions: role of the excited state energies of the metal ions. J Phys Chem B, 2007, 111: 2688～2696

[544] Falk H. From the photosensitizer hypericin to the photoreceptor stentorin-the chemistry of phenanthroperylene quinones. Angew Chem Int Ed, 1999,38: 3117～3136

[545] Kubin A, Wierrani F, Burner U et al. Hypericin - the facts about a controversial agent. Curr Pharm Des, 2005,11: 233～253

[546] Brockmann H, Kluge F, Muxfeldt H. Totalsynthese des hypericins. Chem Ber, 1957,90: 2302～2318

[547] Brockmann H, Kluge F. Zur synthese des hypericins. Naturwissenschaften, 1951,38: 141

[548] Banks H J, Cameron D W, Raverty W D. Chemistry of the coccoidea. II* condensed polycyclic pigments from two Australian pseudococcids (Hemiptera). Aust J Chem, 1976,29: 1509～1521

[549] Kiesslich T, Krammer B, Plaetzer K. Cellular mechanisms and prospective applications of hypericin in photodynamic therapy. Curr Med Chem, 2006,13: 2189～2204

[550] Burel L, Jardon P, Lepretre J C. Electrochemical behavior of hypericin in aqueous liposome and dimethyl sulfoxide media. New J Chem, 1997,21: 399～403

[551] Waser Mario, Falk Heinz. Towards second generation hypericin based photosensitizers for photodynamic therapy. Curr Org Chem, 2007,11: 547～558

[552] Azzazy H M E, Mansour M M H, Kazmierczak S C. From diagnostics to therapy: Prospects of quantum dots. Clin Biochem, 2007,40: 917～927

[553] Murthy S K. Nanoparticles in modern medicine: state of the art and future challenges. Int. J Nanomed, 2007,2: 129～141

[554] Jamieson T, Bakhshi R, Petrova D et al. Biological applications of quantum dots. Biomaterials, 2007,28: 4717～4732

[555] Samia A C S, Dayal S, Burda C. Quantum dot -based energy transfer: perspectives and potential for applications in photodynamic therapy. Photochem Photobiol, 2006,82: 617～625

[556] Li Z B, Cai W, Chen X. Semiconductor quantum dots for in vivo imaging. J Nanosci Nanotechnol, 2007,7: 2567～2581

[557] Alivisatos A P, Gu W, Larabell C. Quantum dots as cellular probes. Annu Rev Biomed Eng, 2005,7: 55～76

[558] Ozkan M. Quantum dots and other nanoparticles: what can they offer to drug discovery? Drug Discovery Today, 2004,9: 1065～1071

[559] Tsay J M, Trzoss M, Shi L et al. Singlet Oxygen Production by Peptide-Coated Quantum Dot - Photosensitizer Conjugates. J Am Chem Soc, 2007,129: 6865～6871

[560] Lin Z, Su X, Mu Y et al. Methods for labeling quantum dots to biomolecules. J Nanosci Nanotechnol, 2004,4: 641～645

[561] Zhang P, Steelant W, Kumar M et al. Versatile photosensitizers for photodynamic therapy at infrared excitation. J Am Chem Soc, 2007,129: 4526,4527

[562] Konan Y N, Gurny R, Allemann E. State of the art in the delivery of photosensitizers for photodynamic therapy. J Photochem Photobiol B: Biol, 2002,66: 89～106

[563] van Dongen G A M S, Visser G W M, Vrouenraets M B. Photosensitizer-antibody conjugates for detection and therapy of cancer. Adv Drug Deliv Rev, 2004,56: 31～52
[564] Nishiyama N, Stapert H R, Zhang G D et al. Light-harvesting ionic dendrimer porphyrins as new photosensitizers for photodynamic therapy. Bioconjugate Chem, 2003,14: 58～66
[565] Sharman W M, van Lier J E, Allen C M. Targeted photodynamic therapy via receptor mediated delivery systems. Adv Drug Deliv Rev, 2004,56: 53～76
[566] Juillerat-Jeanneret L, Schmitt F. Chemical modification of therapeutic drugs of drug vector systems to achieve targeted therapy: looking for the grail. Med Res Rev, 2007,27: 574～590
[567] van Dongen G A M S, Visser G W M, Vrouenraets M B. Photosensitizer-antibody conjugates for detection and therapy of cancer. Adv Drug Deliv Rev, 2004,56: 31～52
[568] Canti G, Nicolin A, Cubeddu R et al. Antitumor efficacy of the combination of photodynamic therapy and chemotherapy in murine tumors. Cancer Lett, 1998,125: 39～44
[569] Nonaka M, Ikeda H, Inokuchi T. Effect of combined photodynamic and chemotherapeutic treatment on lymphoma cells in vitro. Cancer Lett, 2002,184: 171～178
[570] Jori G. Far-red-absorbing photosensitizers: their use in the photodynamic therapy of tumours. J Photochem Photobiol A, 1992,62: 371～378
[571] Buytaert E, Dewaele M, Agostinis P. Molecular effectors of multiple cell death pathways initiated by photodynamic therapy. Biochim Biophys Acta Rev Cancer, 2007,1776: 86～107
[572] Krammer B. Vascular effects of photodynamic therapy. Anticancer Res, 2001,21: 4271～4277
[573] Nowis D, Stoklosa T, Legat M et al. The influence of photodynamic therapy on the immune response. Photodiagn Photodyn Ther, 2005,2: 283～298
[574] Hunt D W C, Curry P M, North J R. Immunologic actions of PDT. Compr Ser Photosci, 2001, 2: 67～82

（本章作者:徐建华）

第7章　双键的异构化反应及其应用*

在本章所讨论的双键，包括碳—碳双键、碳—氮双键和氮—氮双键三部分。双键的异构化是由与双键相连的一端的基团相对于另一端的基团发生了180°变化所引起的。这种变化可以是由热驱动或光引发的。本章将重点讨论光诱导的异构化反应。以下将根据键的类型分别予以讨论。

7.1　碳-碳双键的异构化反应

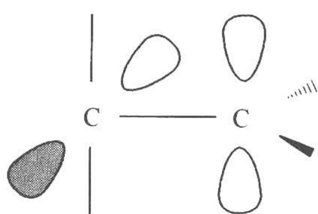
烯类化合物的异构化反应，Saltiel 等[1,2]已经做过详细评述。双键的异构化反应可以通过热化学方法、催化方法和光化学方法来实现。以 2-丁烯为例结果如反应 7-1 所示：



(7-1)

7.1.1　一般理论分析

根据分子轨道理论，乙烯碳-碳双键的异构化在状态顺式和反式之间随着双键的扭转，出现一个 P 态。



P 态结构

基态异构化中，P 态的能量处于最高点，因为两个 p 轨道的相互作用最小，与此相反，激发态异构化中，P 态能量一般处于最低点。不同的理论处理方法会得到不同的结果，但基本概念是相同的，其势能曲线的变化与扭转角度之间的关系如图 7.1 所示。

从图 7.1 可以看出，乙烯的最低电子态的能量是碳-碳双键扭转角度的函数。图 7.1(a)Mulliken 的计算结果[3]，S_0 是基态的异构化势能面的变化曲线，P 态的能量最高，而 T_1 和 S_1 则分别是最低激发三重态和最低激发单重态的势能变化；P^* 态为能量的最低点。图 7.1(b)是 Buenker 和 Peyerimhoff 的理论处理结果[4]，就 S_0 和 T_1 而言，与 Mulliken 的结果是一致的，就 S_1 而言，后者引入对称性的概念，结果导致不同的对称(V_g 或 V_u)有不同的变化规律。激发态的异构化大致可分为激发单重态和激发三重态，两种光异构化机制可概括为如图 7.2 和图 7.3 所示。

图 7.2 和图 7.3 中 t 和 c 分别代表反式和顺式烯烃，k_{tp} 和 k_{cp} 分别代表从 t 和 c 的激发态到 P 态的速度常数，k_d 为从 P 态弛豫到基态的速度常数，α_s 和 α_t 是分别由激发单重

* 国家自然科学基金资助项目(No:29702009)，国家重点基础研究 973 项目(G199903305)资助课题。

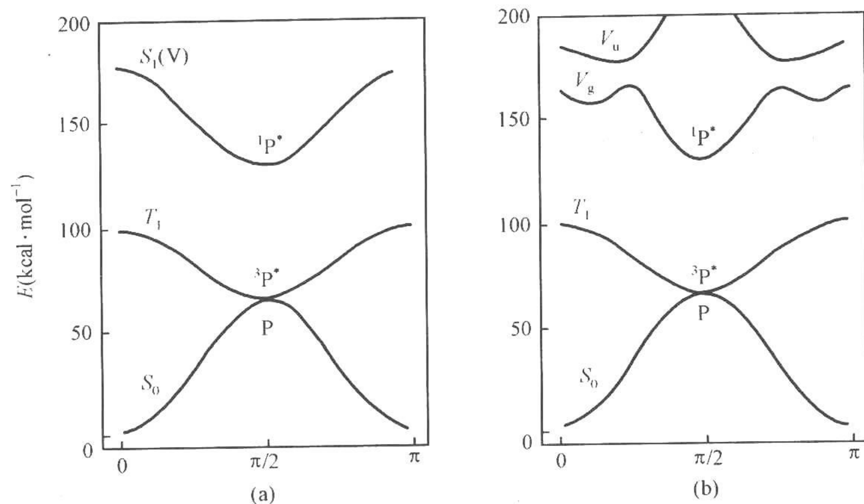


图 7.1　双键扭转角度与势能面的关系

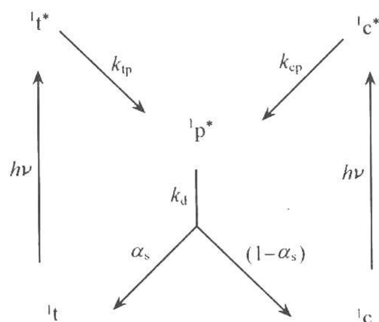


图 7.2　烯烃激发单重态异构化机制

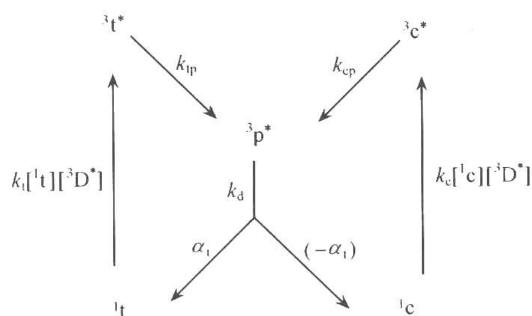


图 7.3　烯烃激发三重态异构化机制

态和激发三重态弛豫到 t 的分数，而 $1-\alpha$ 则为弛豫到 c 的分数，k_t 和 k_c 分别为三重态敏化剂对 t 和 c 的能量转移速度常数。由图 7.2 和图 7.3 可知，由 t 到 c 的量子产率 $\Phi_{tc}=1-\alpha$，而由 c 到 t 的量子产率则为 $\Phi_{ct}=\alpha$。光平衡态的浓度($[^1t]/[^1c])_s$ 如式(7-2)所示：

$$([^1t]/[^1c])_s = (\varepsilon_c/\varepsilon_t)[\alpha/(1-\alpha)] \tag{7-2}$$

式中，ε_c 和 ε_t 为光照波长下的摩尔消光系数。

7.1.2　基态顺-反热异构化反应

基态的异构化反应一般是指热驱动的异构化反应，遵循 Arrhenius 方程式：

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{7-3}$$

式中，k 为速度常数；E_a 为活化能。

对于热异构化的典型数据如表 7.1 所示。

表 7.1　热异构化的典型活化能数据

烯　烃	T/K	lg$A$	E_a(活化能)/(kcal/·mol^{-1})
马来酸二甲酯	270～380	6.1	26.5
cis-柠康酸二甲酯	280～360	5	25.0
cis-二氯乙烯	295～335	2.3	16.0
trans-二氘化乙烯	450～550	13	6.5
cis-2-丁烯	410～476	14	62.4

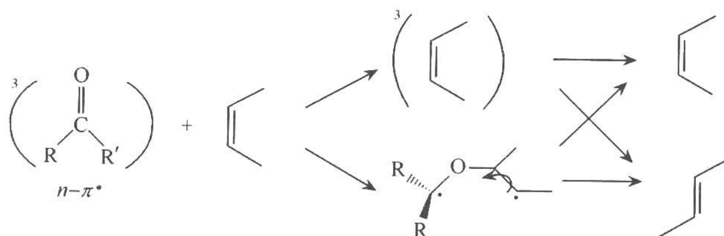
由表 7.1 的数据可见，反应的活化能是很大的，随着活化能的增大，其指前因子也大大地增加，反应效率则更低，要求更高的反应温度。

7.1.3 光异构化或激发态异构化反应

1. 烯烃的异构化

最简单的例子是反式(t)二氘代乙烯气相以 147nm 和 148nm 的光照射得到顺式(c)异构体，其反应机制是通过激发单重态的 P 态，然后内部转化为基态的单重态从而得到 c 或 t。由于烯烃的激发单重态和三重态之间的能隙太大，直接光照只能以激发单重态机制进行异构化，而烯烃的激发三重态异构化只能通过光敏化方法。

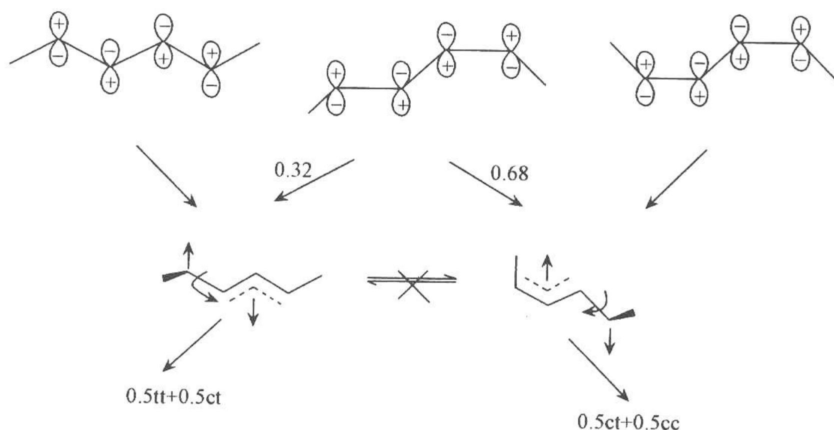
常见的三重态敏化剂是羰基化合物，如丙酮、苯乙酮和二苯酮等。其反应机制大致可分为两种：一是纯的能量转移敏化；二是敏化剂和烯烃化学反应生成 1,4-双自由基，然后该双自由基的单键旋转，再分解，从而实现异构化，如图解 7.1 所示。



图解 7.1 三重态敏化异构化机制

对于第二种机制，也有人提出 1,4-双自由基也可能环化形成氧杂环丁烷，然后再分解得到产物。如氘代丙酮与四甲基乙烯反应得到了六氘代四甲基乙烯和正常的丙酮，但后来有人重复实验结果失败。

双烯的异构化是更有趣的。如 2,4-己二烯在正戊烷中的光异构化，以 254nm 的光激发，是最有效的光异构化反应之一。其反应机制和各异构体之间异构化的量子产率如图解 7.2所示。

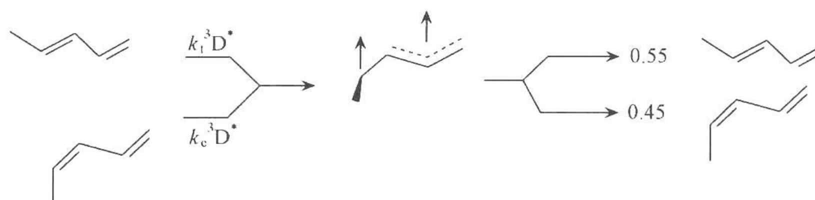


图解 7.2 2,4-己二烯直接顺-反异构化中丙烯亚甲基中间体机制

在最低激发单重态的异构化中，两个双键只有一个可以旋转，而且 1,4 双自由基作为中间体是不存在的。两个双键只有一个异构化的实验结果，只能用 1,3-双自由基中间

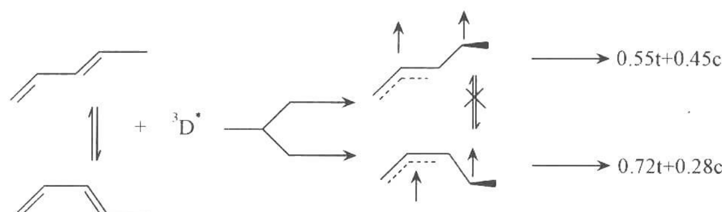
体——烯丙基亚甲基的几何构型来解释，而且两中间体之间彼此不能进行异构化反应。

1,3-戊二烯的三重态光敏化异构化，也进一步证明了只能是一个双键的异构化，中间体仍然是烯丙基亚甲基，结果见图解 7.3。



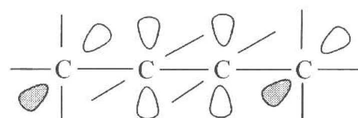
图解 7.3　单键反式(S-*trans*)-1,3-戊二烯的三重态敏化激发和衰减

单键顺式(S-*cis*)的异构化同单键反式不同，所形成的 1,3-双基对反式的形成更为有利，相对产率为 0.72，而衰减回到顺式则只有 0.28。与单键反式相比较，结果如图解 7.4 所示。两种构型所形成的 1,3-双自由基中间体，彼此之间不能相互转化。

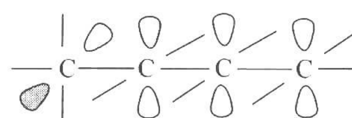


图解 7.4　1,3-戊二烯异构体中单键顺式(S-*cis*)和
单键反式(S-*trans*)构型的异构化比较

如果在二烯的两头的键旋转时，1,4-双自由基中间体也是可能产生的，但理论的计算结果指出，P 态处于 1,4-双自由基势能面的最大点，而 1,3-双烯三线态则处于势能面的最低点。这进一步支持了烯丙基亚甲基中间体的正确性，其分子轨道如下：

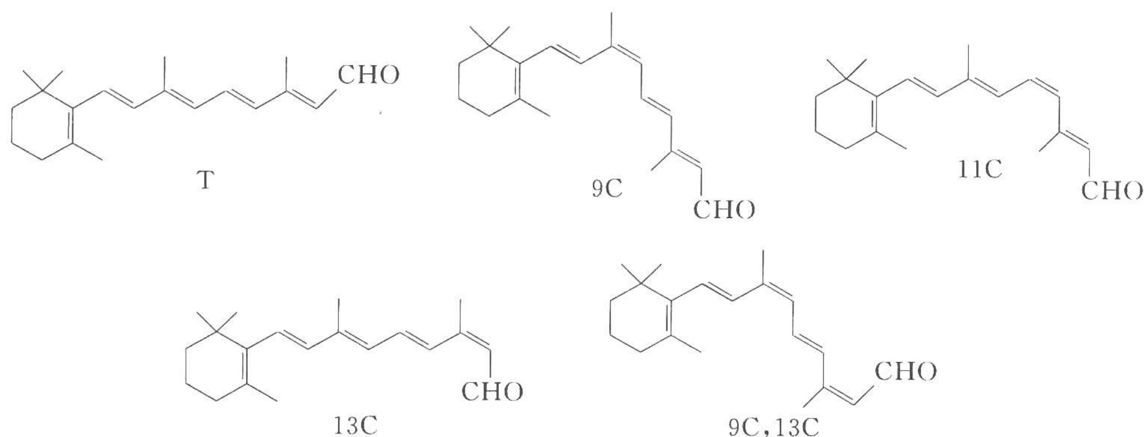


1,4-双自由基



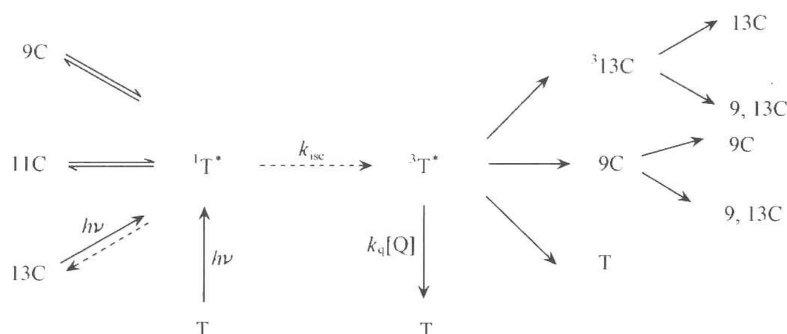
烯丙基亚甲基

视黄醛可以作为多烯的典型代表[5]。在多个异构体中选取其中 5 个异构体进行光异构化的讨论，它们的结构如下：



结构式中的符号分别为全反式(T),9-顺式(9C),11-顺式(11C),13-顺式(13C)和9-顺-13-顺式(9C,13C)。

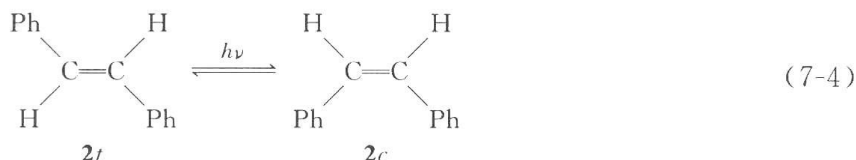
它们既可以进行激发单重态异构化也可以进行激发三重态的异构化。结果如图解 7.5所示。



图解 7.5 视黄醛异构体的光异构化机制

由全反式(T)出发的激发态异构化结果见图解 7.5。在激发单重态,T 与 9C,T 与 11C 之间彼此可以进行光异构化,而在 T 与 13C 之间几乎是单向的从 13C 向 T 的异构化,也就是说从$^1T^*$几乎得不到 13C。T 的激发三重态,除在图中给出的各种异构化途径之外,氧猝灭剂(Q)可以将其猝灭,使其回到基态。

2. 二苯乙烯的异构化



(7-4)

二苯乙烯的光异构化无论从理论还是实验上都进行过广泛的研究,现就以下 4 个问题进行讨论。

(1) 光异构化反应的势能曲线。二苯乙烯电子态作为中间双键的扭曲角度的函数其势能曲线如图 7.4 所示。

t 和 c 分别代表二苯乙烯的反式和顺式,一个星号代表最低激发态,两个星号代表第二激发态,扭曲的几何构型用符号“P”代表。第二单重激发态的产生是通过同时吸收两个光子形成的,即双光子过程,这是因为单光子直接激发对称性是禁阻的。最低激发单重态的 P 态几乎是扭转过程中的最大点。与此相反,第二激发单重态的 P^{**} 则处于势能曲线的最低点。因此,无论 t 或 c 的第二激发单重态都可以进行异构化。

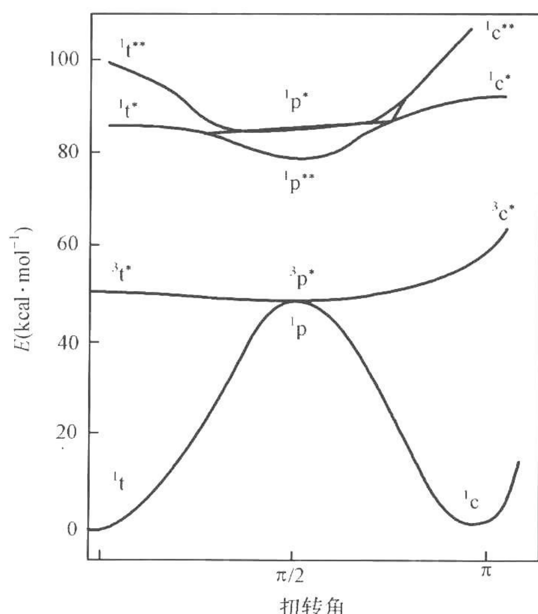


图 7.4 二苯乙烯 t 和 c 各种电子态(S_0,T_1,S_1,S_2)的异构化可能势能曲线

第一激发单重态围绕中心双键扭曲的

结果也形成 P 态，$^1t^* \rightarrow {}^1p^*$ 和 $^1c^* \rightarrow {}^1p^*$。理论上讲，$^1p^*$ 和 $^1p^{**}$ 都可包括在内，由 P 态经系间窜跃至 $^3p^*$，然后实现异构化。

二苯乙烯的激发三重态一般是通过光敏化的方法产生，然后进行异构化。

(2) 荧光量子产率与光异构化反应之间的关系。反式二苯乙烯的荧光量子产率与寿命以及光异构化反应的量子产率都具有温度效应，结果见图 7.5。

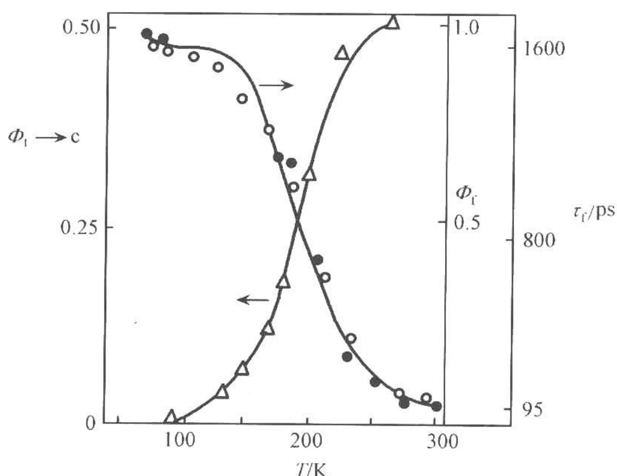
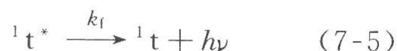


图 7.5　反式二苯乙烯的 Φ_f，τ_f 和 $\Phi_{t\rightarrow c}$ 的温度效应

由图 7.5 可见，荧光量子产率和寿命随温度(T)的升高而降低，与此相反，光异构化的量子产率则随温度升高而增加。基于式(7-5)至式(7-7)对 $^3t^*$ 的荧光进行分析，荧光量子产率(Φ_f)如式(7-8)所示。



$$^1t^* \xrightarrow{k_f} {}^1t + h\nu \qquad (7\text{-}5)$$



$$^1t^* \underset{}{\overset{k_{tp}}{\rightleftharpoons}} 1p^* \qquad (7\text{-}6)$$



$$^1t^* \xrightarrow{k_{is}} {}^3t^* \qquad (7\text{-}7)$$

荧光量子产率表达为

$$\Phi_f = k_f/(k_f + k_{is} + A_{tp}e^{-E_{tp}/RT}) = k_f\tau_f \qquad (7\text{-}8)$$

式(7-8)说明温度影响二苯乙烯的荧光。A_{tp} 和 E_{tp} 是对 k_{tp} 而言的 Arrhenius 参数，荧光寿命(τ_f)由式(7-8)可知，应如方程式(7-9)所示。

$$\tau_f = (k_f + k_{is} + A_{tp}e^{-E_{tp}/RT})^{-1} \qquad (7\text{-}9)$$

由反式到顺式的光异构化的量子产率($\Phi_{t\rightarrow c}$)和温度之间的定量关系同样符合 Arrhenius 方程式，结果为

$$\Phi_{t\rightarrow c} = (1-\alpha_s)\tau_f A_{tp}e^{-E_{tp/RT}} \qquad (7\text{-}10)$$

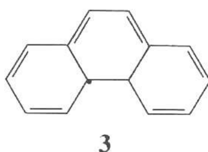
α_s 是由 $^1P^*$ 衰减到 ^1t 的份数，因此可以得到如下的方程式：



$$^1p^* \rightarrow \alpha_s {}^1t + (1-\alpha_s){}^1c \qquad (7\text{-}11)$$

顺式二苯乙烯在流动相常温下是没有荧光的。这是因为 $^1c^* \rightarrow {}^1p^*$ 过程无势垒，因此在一定的温度范围内，$\Phi_{t\rightarrow c}$ 与温度无关，但是当温度降低，特别是在刚性介质中(77K)，$\Phi_{c\rightarrow t}$ 显著降低，而 $^1c^*$ 出现了荧光，但有较大的 Stockes 红移。

与所示二苯乙烯异构化相竞争的一个反应是其环化形成产物二氢菲(**3**)。



3

(3) 三重态及其异构化。三重态的产生主要有两个途径：其一是在低温直接激发 $S_0 \rightarrow T$，但效率很低，必须在高压 O_2 或碘甲烷存在下；其二是通过三重态能量给体进行光敏化，这在室温下即可进行。



$$^3D^* + ^1t \underset{-k_{et}^t}{\overset{k_{et}^t}{\rightleftharpoons}} ^1D^* + ^3t^* \tag{7-12}$$



$$^3D^* + ^1c \xrightarrow{k_{et}^c} ^1D^* + ^3c^* \tag{7-13}$$



$$^3t^* \overset{k_{tp}}{\rightleftharpoons} ^3p^* \tag{7-14}$$



$$^3c^* \xrightarrow{k_{cp}} ^3p^* \tag{7-15}$$



$$^3p^* \xrightarrow{k_d} \alpha_t{}^1t + (1-\alpha_t)^1c \tag{7-16}$$

在三重态敏化剂的作用下，可以形成二苯乙烯三重态（$^3t^*$，$^3c^*$）。k_{et}^t和 k_{et}^c分别是由敏化剂到 t 和 c 的能量转移速度常数；烯键的扭曲的速度常数分别为 k_{tp}和 k_{cp}，得到一个三重态中间体$^3p^*$，然后以速度常数为 k_d 的速度衰减为基态的二苯乙烯；α_t 是由$^3p^*$ 到^1t 的份数，因而 $1-\alpha$ 则是由$^3p^*$ 到^1c 的份数。顺式和反式的组成或比例是敏化剂能量的函数，如图 7.6 所示。

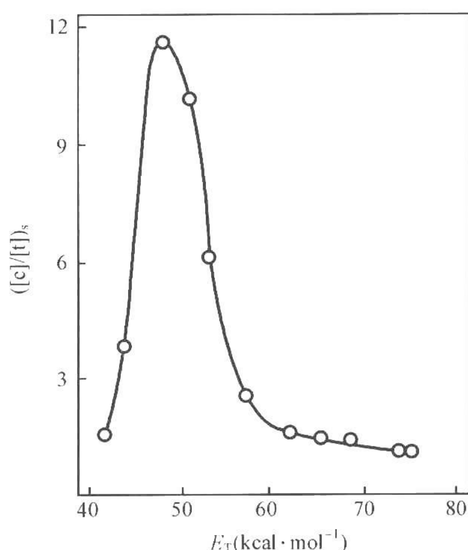


图 7.6　二苯乙烯光稳态组成与敏化剂三重态能量的关系

参考势能曲线（图 7.4），可以很好的解释这种现象，垂直激发^1t 和^1c 要求敏化剂的能量（E_T）分别为 $E_T>49$kcal/mol 和 $E_T>57$kcal/mol，在三重态能量较高的情况下，k_{et}^t和 k_{et}^c是由扩散控制的，因此顺反的比例接近常数，敏化剂的能量为 62～53kcal/mol，对^1t 和^1c 能量转移的速度常数都降低，然而对^1t 而言降低得更快。光稳态的组成与能量转移速度常数之间的关系如式(7-17)所示：

$$([c]/[t])_s = (k_{et}^t/k_{et}^c)(1-\alpha_t)/\alpha_t \tag{7-17}$$

此处 $\alpha_t=0.4$，k_{et}^t和 ΔE_T 之间的关系符合式(7-18)：

$$\ln k_{et} = -\Delta E_T/RT \tag{7-18}$$

因为由^1t 至$^3t^*$ 是垂直激发，能量转移过程是吸热的，其能量的不足只能靠活化能获得，与此相反，k_{et}^c的观察值比根据式(7-18)计算结果大得多，这说明^1c 至$^3c^*$ 的激发过程是非垂直激发，在敏化剂的能量为 62～53kcal/mol 时，^1c 的活化机制受非垂直激发所控制。



$$^3D^* + ^1c \xrightarrow{k_{et}^{1c}} ^1D + ^3p^* \tag{7-19}$$



$$^3D^* + ^1t \xrightarrow{k_{et}^{1t}} ^1D + ^3p^* \tag{7-20}$$

当敏化剂的能量 $E_T<50$kcal/mol 时，无论是对 t 还是对 c 都是非垂直激发。但对 c 比对 t 而言，更不利，结果导致[c]/[t]急剧降低。

(4) 介质黏度的影响。简单的模型如图 7.7 所示。

在低黏度介质中，在中间双键的扭曲过程中存在一个固有的或内在的势垒 E_t和一个温度依赖的速度常数 k_t。在高黏度溶剂中有一个外加的势垒 E_v，这是一种介质依赖的

势垒，相应的有一个介质依赖的速度常数 k_r。

介质黏度与温度的依赖关系可近似的用 Ardrade 公式表示：

$$\ln\eta = \ln A_\eta + E_\eta/RT \qquad (7\text{-}21)$$

式中，η 为黏度系数，单位是泊(Poise)；E_η 为由溶剂黏度引起的活化能；A_η 为给定体系的常数。

介质依赖的速度常数可用式(7-22)表示：

$$\ln k_v = \ln A_v + (E_v/E_\eta)\ln A_\eta - (E_v - E_\eta)\ln\eta \qquad (7\text{-}22)$$

温度保持恒定，改变溶剂黏度可以得 E_v，比例 E_v/E_η 可认为是溶质-介质相互作用的量度，20℃时，反式二苯乙烯在丙三醇-水混合溶剂中 E_v = 6.2kcal/mol，E_v/E_η=0.66。

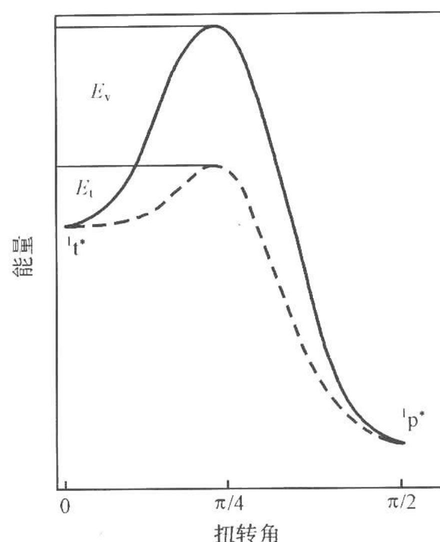
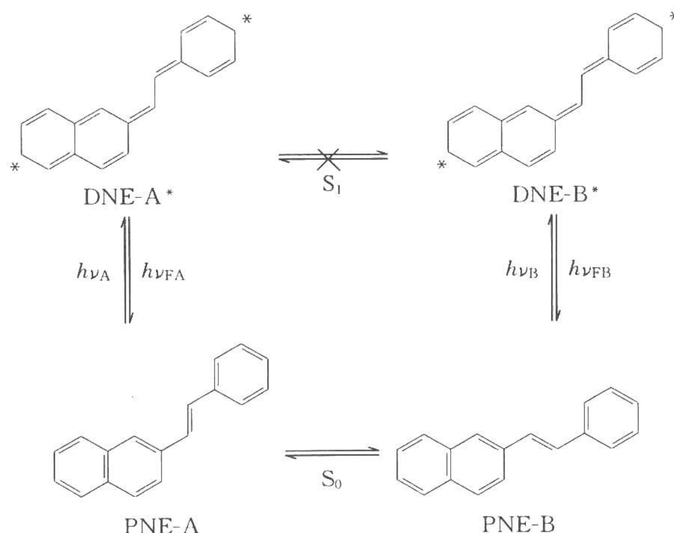


图 7.7　二苯乙烯在低(---)和高(—)黏度溶剂中，$^1t^* \rightarrow {}^1p^*$ 可能的势能曲线

3. 1-苯基-2-(2-萘基乙烯)(PNE)的异构化[6,7]



4 个 PNE 类化合物的荧光光谱如图 7.8 所示。

就 PNE-A 和 PNE-B 而言，由于在室温下，二者处于平衡状态，因此，它们的荧光光谱表现为激发波长的依赖性和具有双指数衰减特征。根据双指数衰减的指前因子，用 PCA-SM(principal component analysis with self-modeling)方法逐点进行分析得到各自的纯发射光谱。从图 7.8 的光谱可见，PNE-B 与 PNE-A 相比其振动结构更加明显。

瞬态吸收光谱研究结果指出，在室温下直接脉冲激发 PNE，没有观察到 PNE 的三重态吸收。然而在三重态敏化剂存在下，则测到了 PNE 的三重态-三重态吸收，其波长为 400～500nm，三重态寿命在 100ns 左右。

基于荧光衰减曲线的分析，在 30℃甲基环己烷中 PNE-A 和 PNE-B 的荧光寿命分别

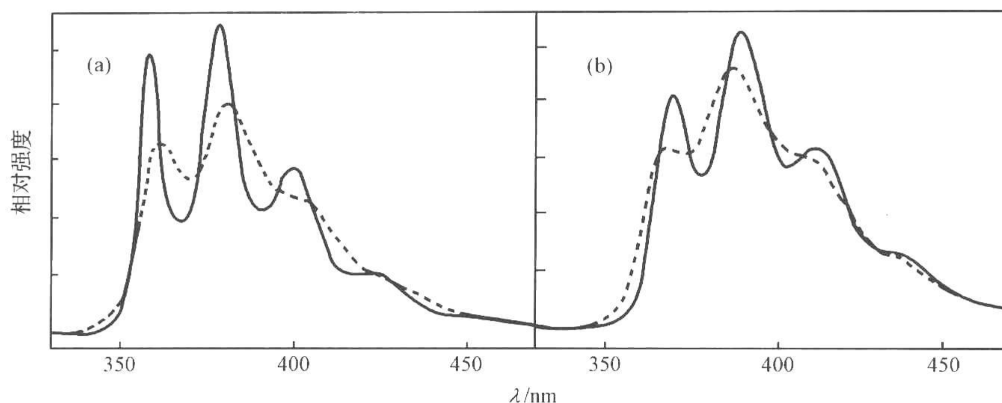


图 7.8 (a)30℃在甲基环己烷中，纯 PNE-A(虚线)和 PNE-B(实线)的荧光光谱；(b) 30℃在甲基环己烷中，纯 PCA-SM 分析所得纯 PNE-C(实线)和 PNE-D(虚线)的荧光光谱

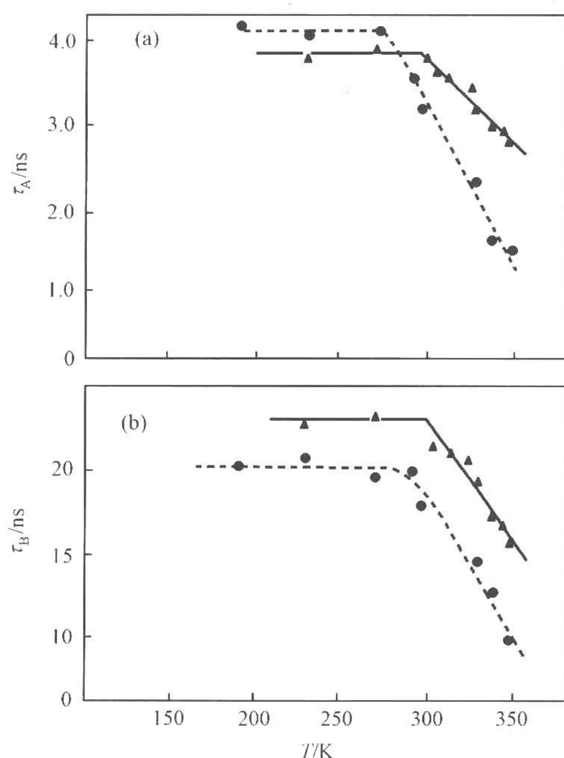


图 7.9 PNE-A(a)和 PNE-B(b)在甲基环己烷(实线)和乙醇(虚线)中的荧光寿命与温度的依赖关系

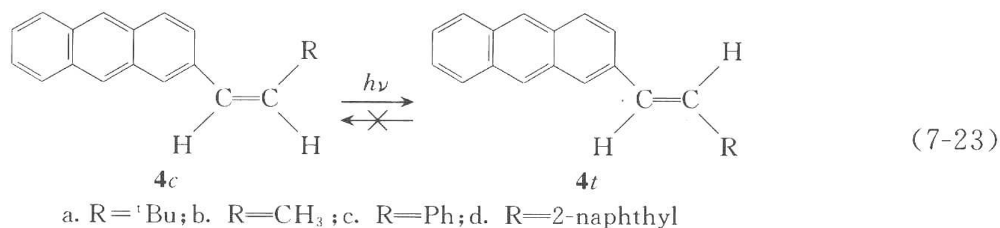
为 4ns 和 23ns。实验结果发现荧光寿命在高温下与温度有一定的依赖关系，结果如图 7.9所示。

由图 7.9 可见，室温以上，PNE 的荧光寿命随温度的升高而显著降低。Saltiel 等[8]指出，这是由于单重态的光异构化引起的。对于光异构化的机制，Mazzucato 等[9]指出，是经由激发单重态和三重态的混合机制。PNE-A 和 PNE-B 光异构化反应的活化能分别为 10.5kcal/mol 和 10.3kcal/mol(在环己烷中)，而在乙醇中有所降低，分别为 8.1kcal/mol 和 8.2kcal/mol。

以苯乙酮为三重态光敏剂，PNE 可进行三重态的光异构化，其量子产率分别为 $\Phi_{t\to c}=0.64$、$\Phi_{c\to t}=0.12$。

4. 2-蒽基乙烯类的光异构化[10]

Tokumatu 等[10]发现 2-蒽基乙烯类的光异构化是一类单向的异构化，即只能从反式到顺式，而顺式则不能光异构化到反式，如式(7-23)所示。



(7-23)

a. R=^{t}Bu；b. R=CH_3；c. R=Ph；d. R=2-naphthyl

前面讨论了二苯乙烯的双向异构化，即二苯乙烯既可以从反式到顺式，又可以从顺式到反式。现将1-苯基-2-(2-蒽基)乙烯同二苯乙烯的三重态的光异构化行为特征进行比较，结果如表7.2所示。

表7.2　芳烃的单向和双向光诱导三重态异构化特征

性质	单向	双向
	1-苯基-2-(2-蒽基)乙烯	二苯乙烯
光稳态组成	100%反式	顺式+反式
异构化量子产率	$\Phi_{c\to t}\gg1$，$\Phi_{t\to c}\approx0$	$\Phi_{c\to t}\approx0.5$，$\Phi_{t\to c}\approx0.5$
激发三重态寿命(τ_T)	约100μs	约100ns
失活的中间体	反式三重态($^3t^*$)	垂直三重态(扭曲态)($^3p^*$)

对于双向的光异构化，无论起始态是顺式还是反式，其光稳态组成总是二者的混合物。然而对于单向的异构化而言，由于只能从顺式到反式，因此，最终产物则是纯的反式化合物。由于只能进行单向异构化的2-蒽基烯类的激发三重态寿命比双向异构化的二苯乙烯类长得多，因此有可能发生反式激发三重态向顺式异构体的能量转移，从而产生顺式激发三重态。也就是说，发生了量子链式过程，从而导致顺式至反式的量子产率大于1，即$\Phi_{c\to t}\gg1$。它们各自失活的中间体也是不同的，这从下一节对激发三重态单向异构化的势能面的讨论中则更清楚地看出。单向异构化的反应机制如图7.10所示。

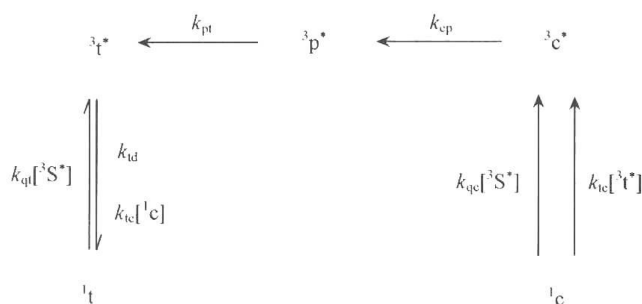


图7.10　单向异构化反应机制

激发三重态敏化剂($^3S^*$)即可同基态的顺式(^1c)也可以同基态的反式(^1t)进行能量转移生成各自的激发三重态，其速度常数分别为k_{qc}和k_{qt}。前面已经提到$^3t^*$也可对^1c进行能量转移形成$^3c^*$，其速度常数为k_{tc}，与此同时$^3t^*$回到基态。很显然，由$^3t^*$至^1c的能量转移速度与基态反式异构体的浓度有关。

按照图解7.10，可以看出由顺式至反式异构体的异构化反应的量子产率可由式(7-24)表示。

$$\Phi_{c\to t}=\Phi_T\left(1+\frac{k_{tc}[c]}{k_{td}}\right) \tag{7-24}$$

式中，Φ_T为三重态敏化剂系间窜跃量子产率；k_{td}为反式激发三重态热弛豫回到基态的速

度常数。由式(7-24)可见，随着顺式异构体浓度的增加，则 $\Phi_{c\to t}$ 线性增加，这进一步说明光子链式反应过程的存在。

5. 激发三重态单向异构化的势能面曲线[11]

化合物 $4a_c$ 和 $4a_t$ 之间基态的能量差大约是 5kcal・mol^{-1}。根据瞬态时间分辨 T-T 吸收光谱二者虽有差别，但很小。从磷光光谱结果发现，二者的激发三重态的能量都是 42.5kcal・mol^{-1}。$^3c^*$ 至 $^3t^*$ 异构化的温度效应指出，其活化能为 6kcal・mol^{-1}，碰撞因子为 $5\times10^{10}\,s^{-1}$。在此基础上，计算得出它的异构化势能面曲线如图 7.11 中(a)所示。

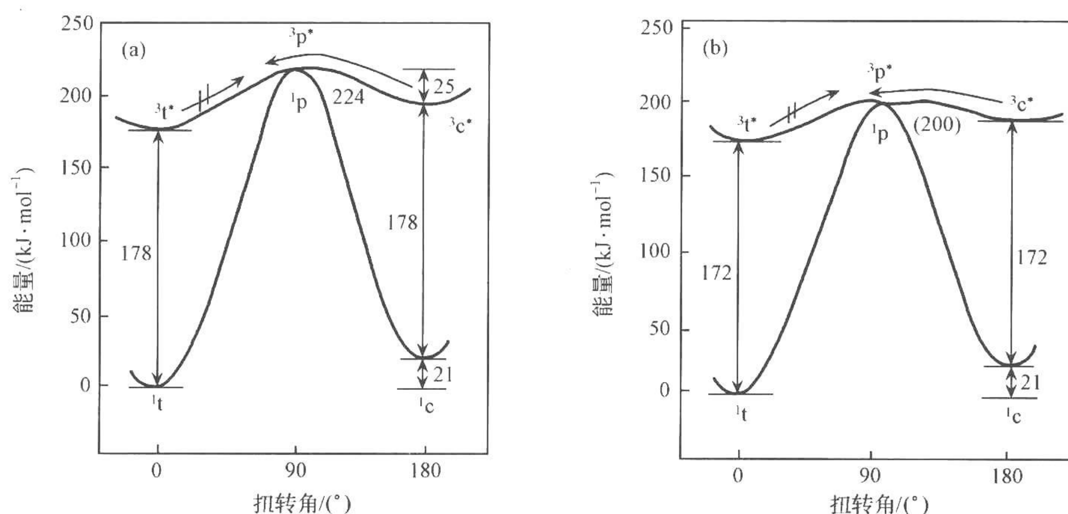


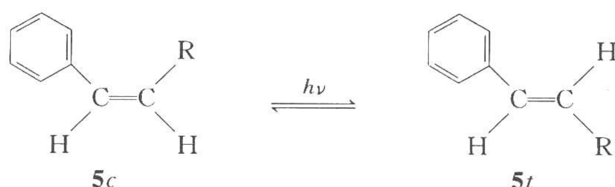
图 7.11 化合物 4a(a)和化合物 4c(b)光异构化的势能面曲线

化合物 $4c_c$ 至 $4c_t$ 的光异构化实验结果发现其异构化速度比 $4a_c$ 至 $4a_t$ 大得多，是在纳秒时间刻度范围内。光异构化的活化能仅有 2kcal・mol^{-1}。在基态 $4c_c$ 和 $4c_t$ 之间的能差亦为 5kcal・mol^{-1}，由于苯基代替了叔丁基，结果使其激发三重态的能量有所降低，其势能面的变化结果如图 7.11 中(b)所示。由图 7.11 可见，由顺式至反式的异构化活化能比由反式向顺式异构化活化能小，结果只能是单向异构化反应。

6. 激发三重态双向异构化的势能面类型

基于薁(azulene)和氧对参与光异构化的激发三重态的猝灭作用，芳基取代的碳-碳双键的顺反双向异构化反应可以分为三类，其势能面曲线如图 7.12 所示[11]。

第一类(a)，$^3t^*$ 是不稳定的，很快的沿势能面曲线扭曲下滑至 $^3p^*$ 态，薁和氧都不影响其光稳态平衡浓度($[t]/[c])_s$ 的组成。属于这类化合物的是 1-苯基取代烯烃类化合物。如反应式(7-25)顺式：



a. R=t-Bu； b. R=Me (7-25)

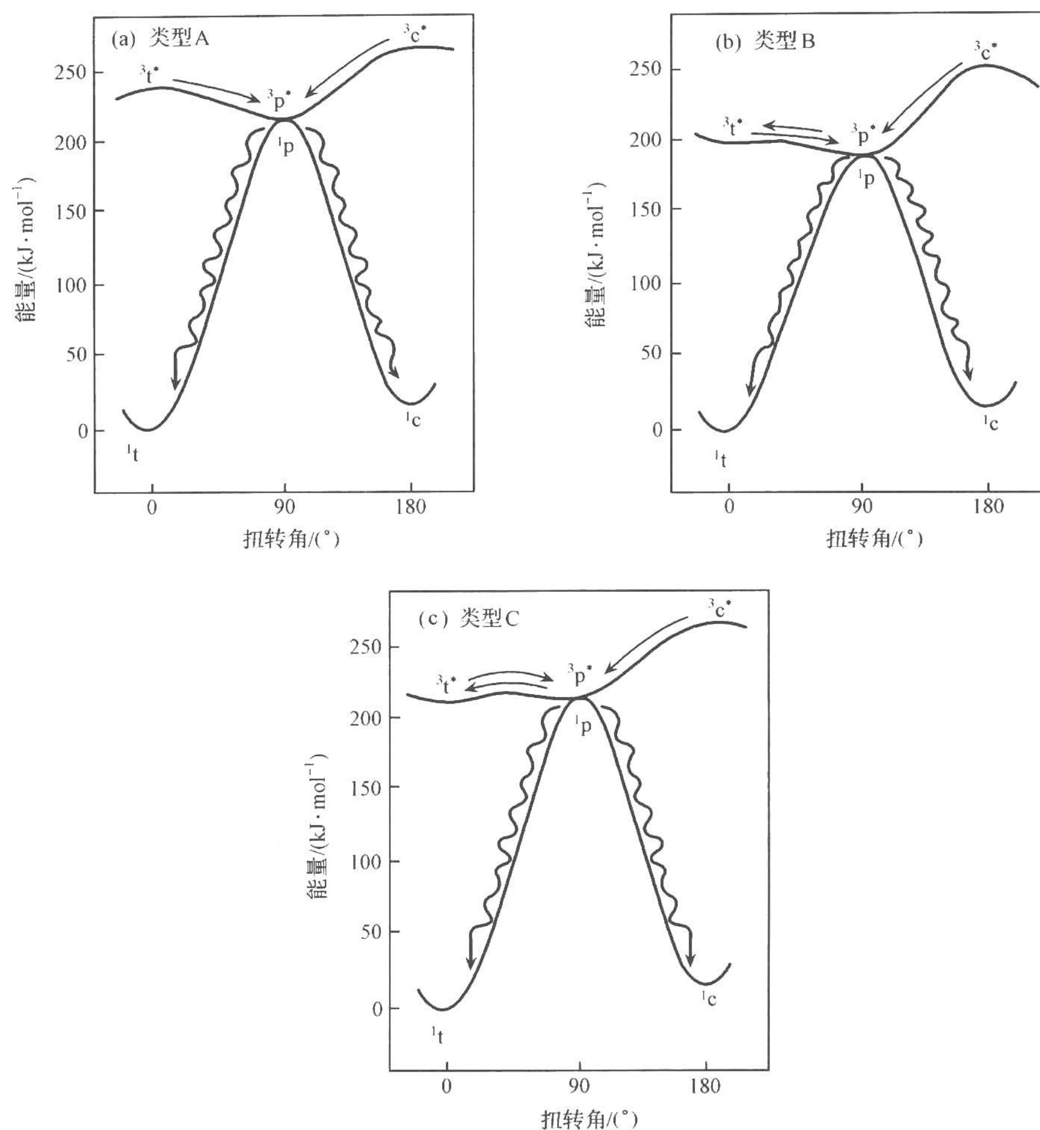
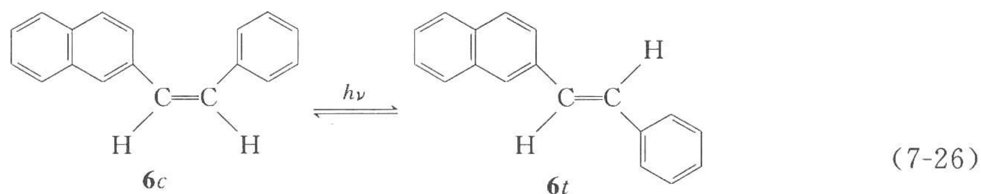


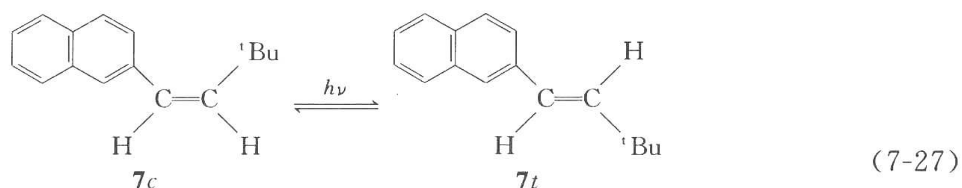
图 7.12　芳基取代双键激发三重态异构化的三种类型

第二类(b)，$^3t^*$ 在一个能量的最低点，比 $^3p^*$ 稍不稳定，$^3t^*$ 和 $^3p^*$ 处于平衡状态，但稍倾向于 $^3p^*$，在苯中 $k_{tp}=8$。这类化合物的代表如反应式(7-26)所示。



(7-26)

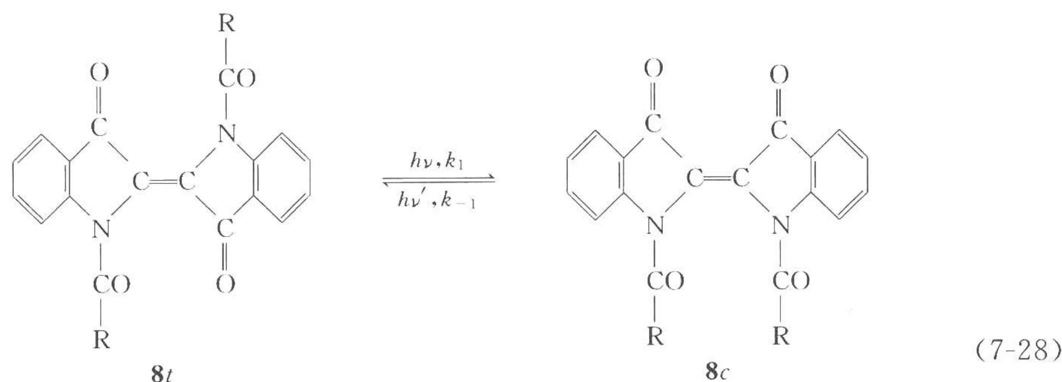
第三类(c)，$^3t^*$ 和 $^3p^*$ 都可以被薁和氧猝灭，从而导致光稳态($[t]/[c]$)$_s$ 中 t 的含量增加。这类化合物的代表如反应式(7-27)所示。



(7-27)

7. 靛蓝衍生物的光异构化

靛蓝衍生物的光异构化反应，樊美公等[12]进行过深入的研究。如 *N*-酰基取代靛蓝，其反式异构体在适当光的作用下可以转变为顺式异构体，其顺式异构体在另一种光的作用下又可转变为反式异构体，是属于双向异构化反应类型，如式(7-28)所示。



(7-28)

(1) 靛蓝反式至顺式的光异构化反应。用基态化学方法合成的染料，在光照之前基本是反式化合物，将配制好的溶剂以 Hg-546 进行光照，定时取出测定吸收光谱。以靛蓝的氯乙酰基衍生物为例，结果如图 7.13 所示。

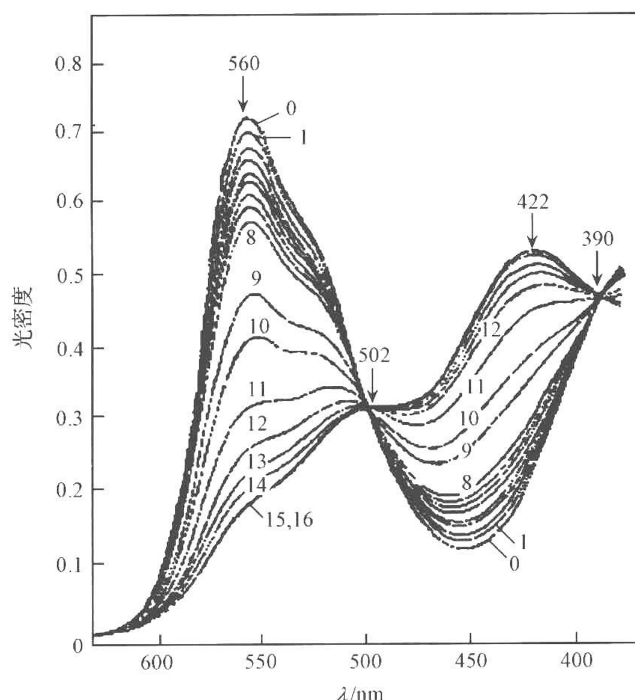


图 7.13 *N*-氯乙酰基靛蓝的反式至顺式的光异构过程中的时间分辨光谱

1～8. 每 0.5′测一次；9，10. 每 4′测一次；11～14. 每 10′测一次；15，16. 每 20′测一次

由图 7.13 可见，存在着两个明显的等光密度点(isobestic point)。这说明在该反应中，主要是异构化反应，而没有其他可以观察到的副反应存在，以反式异构体的光密度代表反应物的浓度，以光密度的对数值对光照时间作图，结果得到很好的直线，这说明该反应是一级反应，稳态处理结果直线的斜率等于光异构化反应的表观速度常数，见表 7.3。

由表 7.3 可知，在氮原子上引入含拉电子基团，如—NO_2、—Cl 等取代苯基可以降低

反应速度。

表 7.3　靛蓝衍生物光异构化反应动力学数据

N-取代基 R	浓度×10^{-4} /(mol/L)	反式至顺式		顺式至反式	
		速度常数 k_1/min^{-1}	相对速度*	速度常数 k_1/min^{-1}	相对速度*
$-CH_3$	1.79	0.0550	1.00	0.0040	0.073
$-CH_3$	1.79	0.0550**	1.00	0.0042	0.076
$-CH_2Cl$	1.25	0.0220	0.40	0.0019	0.034
$-C_{11}H_{23}$	0.82	0.0450	0.76	0.0029	0.053
$-C_6H_4-Cl$ (p-)	1.16	0.0093	0.17	0.0031	0.056
$-C_6H_4-NO_2$ (p-)	0.76	0.0054	0.10	0.0013	0.024
$-C_6H_4-NO_2$ (m-)	—	0.0055	0.10	0.0018	0.033

* 以乙酰基衍生物为 1 计算；** 在有氧存在下的实验结果。

(2) N-取代靛蓝顺式至反式的光异构化反应。经光照之后形成的顺式产物以 Hg-436 光进行光照，定时取出，测定吸收光谱的变化，以氯乙酰基衍生物为例，结果见图 7.14。这里同样存在着两个等光密度点。

以顺式异构体的光密度代表反应物的浓度，以光密度的对数值对光照时间作图，仍存在直线关系。直线的斜率等于反应的表观速度常数，结果见表 7.3。由表 7.3 的数据可知，由顺式至反式的表观速度常数比由反式至顺式的反应速度降低一个数量级左右。然而使正反应的速度降低的取代基，同样也使逆反应的速度降低。

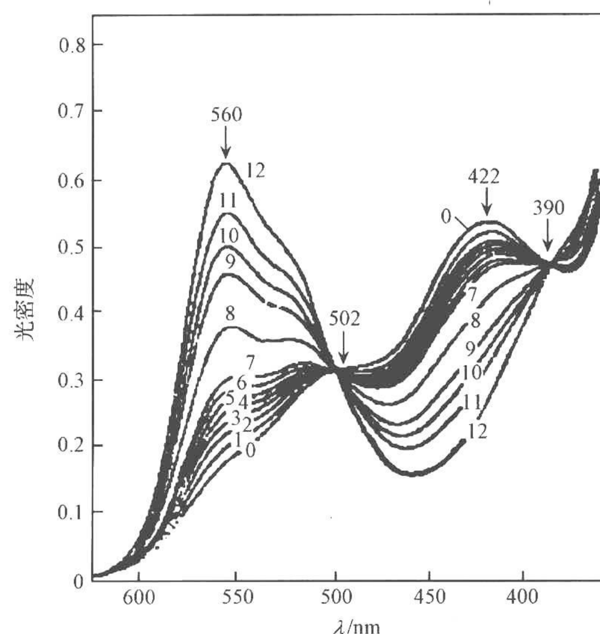


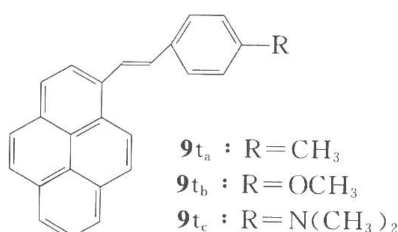
图 7.14　N-氯乙酰基靛蓝顺式至反式光异构化过程中吸收光谱的变化

1～7. 每 6′测一次；8～10. 每 45′测一次；11,12. 每 90′测一次

氧气对氯乙酰基靛蓝的光异构化完全没有影响。由此可见该反应是在单重态进行的。异构化反应的中间体应该是由激发单重态分子中两个吲哚林酮组分之间沿碳-碳双键相对扭曲90°而形成的$^1P^*$态。

8. 光诱导分子内电荷转移异构化

现以4-取代-β(1-芘基)苯乙烯为例加以说明,结构如下:



以355nm激光激发**9t**,在不同溶剂中的荧光量子产率Φ_f和光异构化的量子产率$\Phi_{t\to c}$见表7.4。

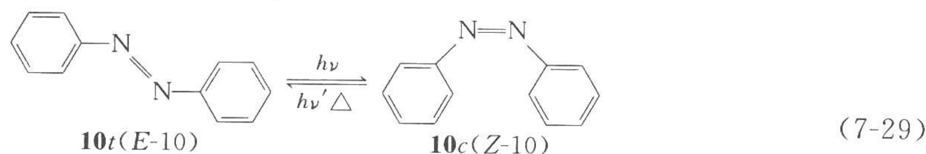
表7.4 化合物9t的荧光量子产率和异构化量子产率

溶剂	$9t_a$		$9t_b$		$9t_c$	
	Φ_f	$\Phi_{t\to c}$	Φ_f	$\Phi_{t\to c}$	Φ_f	$\Phi_{t\to c}$
己烷	0.76	0.001	0.74	0.03	0.30	0.11
乙醚	0.65	0.002	0.55	0.18	0.18	0.23
乙腈	0.42	0.062	0.28	0.27	0.23	0.38

由表7.4可见,对这类化合物而言,随溶剂极性的增加,荧光量子产率减小,而异构化量子产率则增加,这说明它们的异构化是通过分子内电荷转移机制进行的。

7.2 氮-氮双键的异构化[13]

偶氮苯类化合物是典型的含氮-氮双键的化合物。它们的光异构化早已被人们所熟知。现以偶氮苯为例,其反应如式(7-29)所示:



(7-29)

偶氮化合物同样存在着两种类型的异构化反应,即光异构化和热异构化。一般而言,从反式至顺式光反应比热反应易于进行,而从Z→E由于立体化学等因素,既可以进行光异构化又可进行热异构化,有时热异构化非常容易,甚至在室温下Z式都不能存在。

偶氮化合物根据其激发态的特性可以分为3种类型。

7.2.1 偶氮苯类化合物

这类化合物都具有两个吸收带,低能量的长波吸收带相应于,$n\to\pi^*$跃迁,从而形成$^1(n\to\pi^*)$态,其摩尔消光系数为$10^2\sim10^3$,短波的吸收带相应于$\pi\to\pi^*$,形成$^1(\pi\to\pi^*)$

态，其摩尔消光系数大于 10^4，两个吸收带之间有相当大的能隙。偶氮苯的吸收光谱如图 7.15所示。

7.2.2 氨基偶氮苯类型

偶氮苯的邻位或对位引入氨基，特别是烷基取代的氨基时，结果使 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的能量大大降低，吸收红移，结果使(n,π^*)和(π,π^*)态能量接近，典型的吸收光谱如图 7.16 所示。

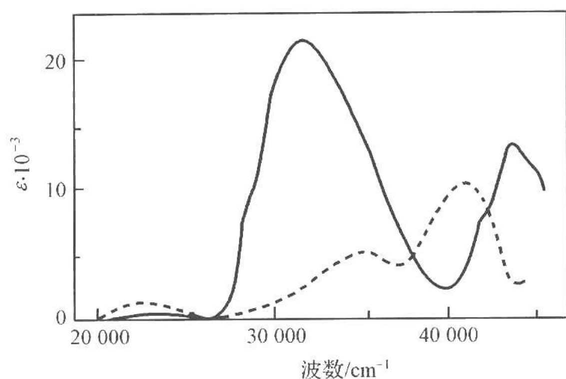


图 7.15 298K，乙醇中偶氮苯的吸收光谱
E式(—)，Z式(……)

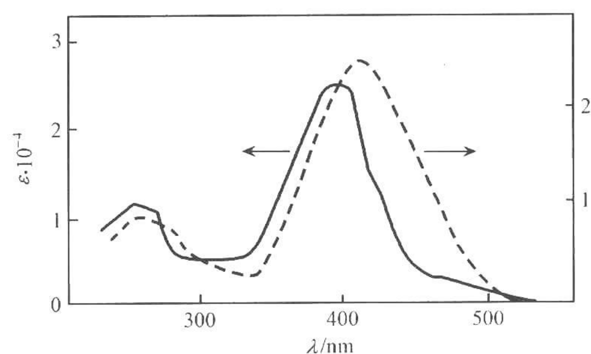


图 7.16 298K，4-二甲胺基偶氮苯的吸收光谱
(—)正己烷中，(……)乙醇中

这类化合物的吸收光谱具有明显的溶剂效应，在非极性溶剂如烃类中，可以认为是纯的偶氮化合物；而在乙醇中或酸性溶剂中，可认为是假二苯乙烯型。这类化合物的吸收光谱很难辨别 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁还是 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁。

这类化合物的荧光光谱表明，在非极性溶剂中，其发光过程 $n\leftarrow\pi^*$ 跃迁，而在乙醇中则为 $\pi\leftarrow\pi^*$ 跃迁。

7.2.3 假 1,2-二苯乙烯类型

这类化合物的特点是$^1(\pi\rightarrow\pi^*)$的能量比相应的$^1(n\rightarrow\pi^*)$态的能量还低。要想达到这一目的有两条途径：其一是升高$^1(n\rightarrow\pi^*)$态的能量，这可以通过偶氮苯的质子化或氮原子的络合来实现；其二是通过取代基效应，在偶氮苯分子中引入电子给体和电子受体基团。

例如，4-二甲胺基-4′-硝基偶氮苯，其吸收光谱比氨基偶氮苯长，结果如图 7.17 所示。

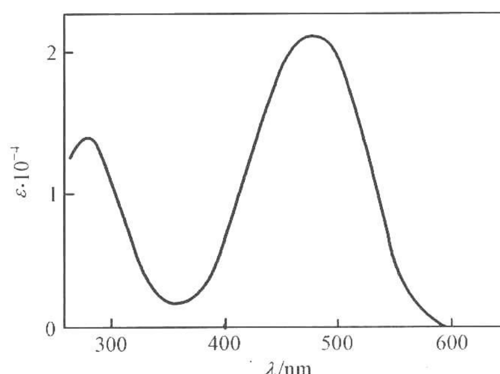


图 7.17 298K，正己烷中 4-二甲胺基-4′-硝基偶氮苯的吸收光谱

由于增加电荷转移特性的跃迁，结果弱的 $n\rightarrow\pi^*$ 带被埋在强的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 吸收当中，多数的商品偶氮苯类染料都是这种类型。

这类化合物一般都有荧光，但很弱。然而，当被吸附在纤维素、聚酰胺或氯化钠晶体上，室温即可测得荧光。

7.2.4 偶氮苯的光异构化机制

偶氮苯的光异构化反应及机制已进行深入的研究。

如式(7-29)所示，偶氮苯既可用光化学方法(E→Z，Z→E)也可用热化学方法(Z→E)来实现，E式偶氮苯比Z式在热力学上稳定。其生成热分别为 $\Delta H^{\ominus}_{298}$(E)=311kJ/mol，$\Delta H^{\ominus}_{298}$(Z)=367kJ/mol。然而Z式则是动力学稳定产物，其活化能 E_a 为85～100kJ/mol，指前因子为 10^{12}～$10^{13}s^{-1}$。热异构化反应可以被碘、电子给体和电子受体催化。

偶氮苯的光异构化反应依赖于照射波长，以366nm照射时，由于E式吸收大于Z式，结果可以使E→Z，直到光稳态的建立，如用436nm激发，则可实现Z→E异构化。

溶剂的极性强烈地影响光异构化的量子产率，随极性的增加，对 Φ_E(Z→E)而言是增加的，但是对 Φ_Z(E→Z)而言则降低。激发态的性质也明显地影响其量子产率，无论是 Φ_E 还是 Φ_Z，其 $n\to\pi^*$ 激发导致光异构化的量子产率都比 $\pi\to\pi^*$ 激发大1倍左右，结果见表7.5和表7.6。

表7.5 偶氮苯光异构化的量子产率与激发态和溶剂极性之间的依赖性

溶剂	Φ_E		Φ_Z	
	$n\to\pi^*$	$\pi\to\pi^*$	$n\to\pi^*$	$\pi\to\pi^*$
正己烷	0.25	0.11	0.56	0.27
碘乙烷	0.24	—	0.69	—
溴乙烷	0.26	0.11	0.58	0.25
乙醇	0.28	0.15	0.51	0.24
乙腈	0.31	0.15	0.46	0.21
水/乙醇 80/20(*v*/*v*)	0.35	0.21	0.41	0.15

表7.6 偶氮苯光异构化的量子产率

$\pi\to\pi^*$激发态		$n\to\pi^*$激发态		文献
Φ_E	Φ_Z	Φ_E	Φ_Z	
0.11	0.42	0.27	0.75	14
0.09	0.40	0.25	0.40	15
0.10	0.42	0.25	0.55	16
0.10	0.44	0.20	0.68	17
0.10	0.44	0.20	0.68	18
—	0.40	—	0.55	19
0.10	0.27	0.25	0.56	20

光异构化的量子产率与温度也存在一定的依赖关系。Φ_E 的量子产率随温度的增加而线性增加，与激发波长无关。也就是说不同的激发态与温度的依赖关系是相同的。结果见图7.18。

偶氮苯光异构化机制，大致有两种，其一为氮—氮双键受激发后具有单键的性质，然后进行旋转(rotation)达到异构化的目的；其二通过氮-碳单键的反转(inversion)实现异构化。图7.19给出了偶氮苯的E→Z异构化的两种机制。

由图7.19可知，两种反应机制各有其特征的过渡态结构。对旋转机制而言，实际上

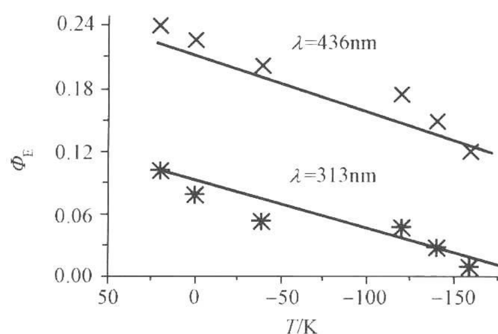


图 7.18 偶氮苯的 Φ_E 与温度的关系

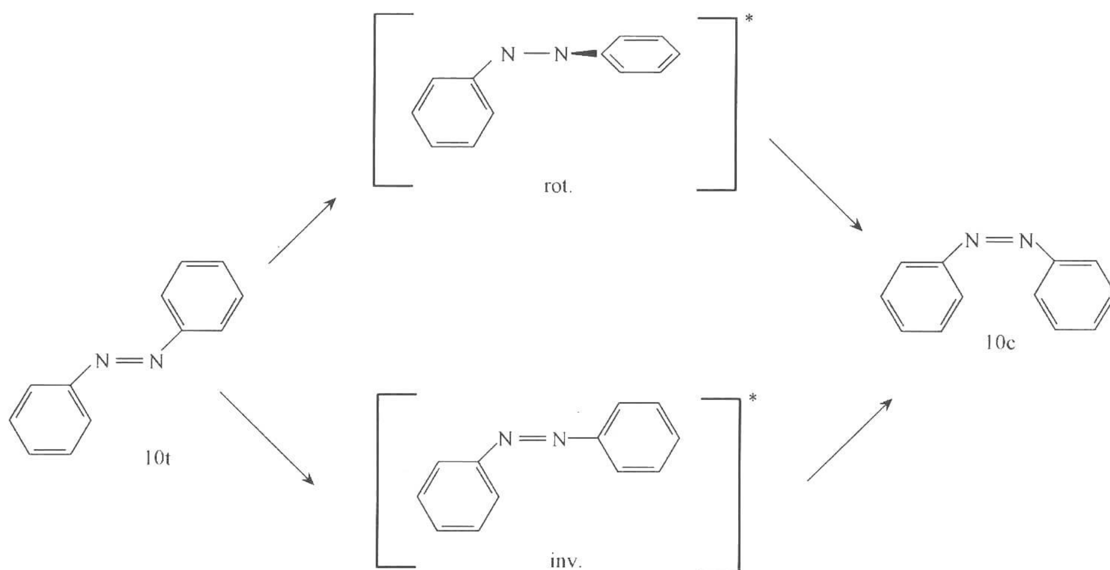


图 7.19 偶氮苯光异构化的旋转和反转途径

类似于前一节中讨论的二苯乙烯的机制。偶氮苯中的一个苯环沿 N ═N 双键扭转，导致双键的破裂，具有单键的性质，其过渡态是非平面的。对反转机制而言，一个苯环沿碳-氮单键(C—N)反转，达到一个半线性的过渡态，两个苯环仍然保持共平面。氮一氮之间仍然具有双键性质。

通过各种理论计算，完成了势能面图解，更加形象和本质地说明这两种异构化途径。结果见图 7.20。

到目前为止，偶氮苯的光异构化反应机制仍在争论当中。

Fisher 及其同事首先推出了 Jablonski 类型的势能面，见图 7.20(a)；Ronayette 等[21]的工作进一步予以完善。首先，对 E 或 Z 而言，第一激发态都是(n,π^*)态，而第二激发态则为(π,π^*)。其次，他们指出 E 或 Z 的异构化都是发生在它们的最低扭曲态(T_α^t 和 T_α^c)。最后，对 E 式而言，第二热扭曲态 T_β^t95%直接经非辐射跃迁直接回到 E 的基态，而只有 5%实现 $T_\beta^t \rightarrow T_\alpha^t$。然而就 Z 而言，其第二扭曲态($T_\beta^c$)则是 100%转化为最低扭曲态($T_\alpha^c$)。

实际情况要比这种理论复杂得多。Rau 等的研究结果指出，在 N ═N 双键是不能旋转的结构中，也能发生异构化。因此这种理论有待进一步修正。

Rau 等[22]提出了另一种势能面[图 7.20(b)]，引入了旋转和反转两种异构化机制相结合的势能图。一种偶氮化合物只要最低激发态为(n,π^*)态，无论是 E →Z 还是 Z →E

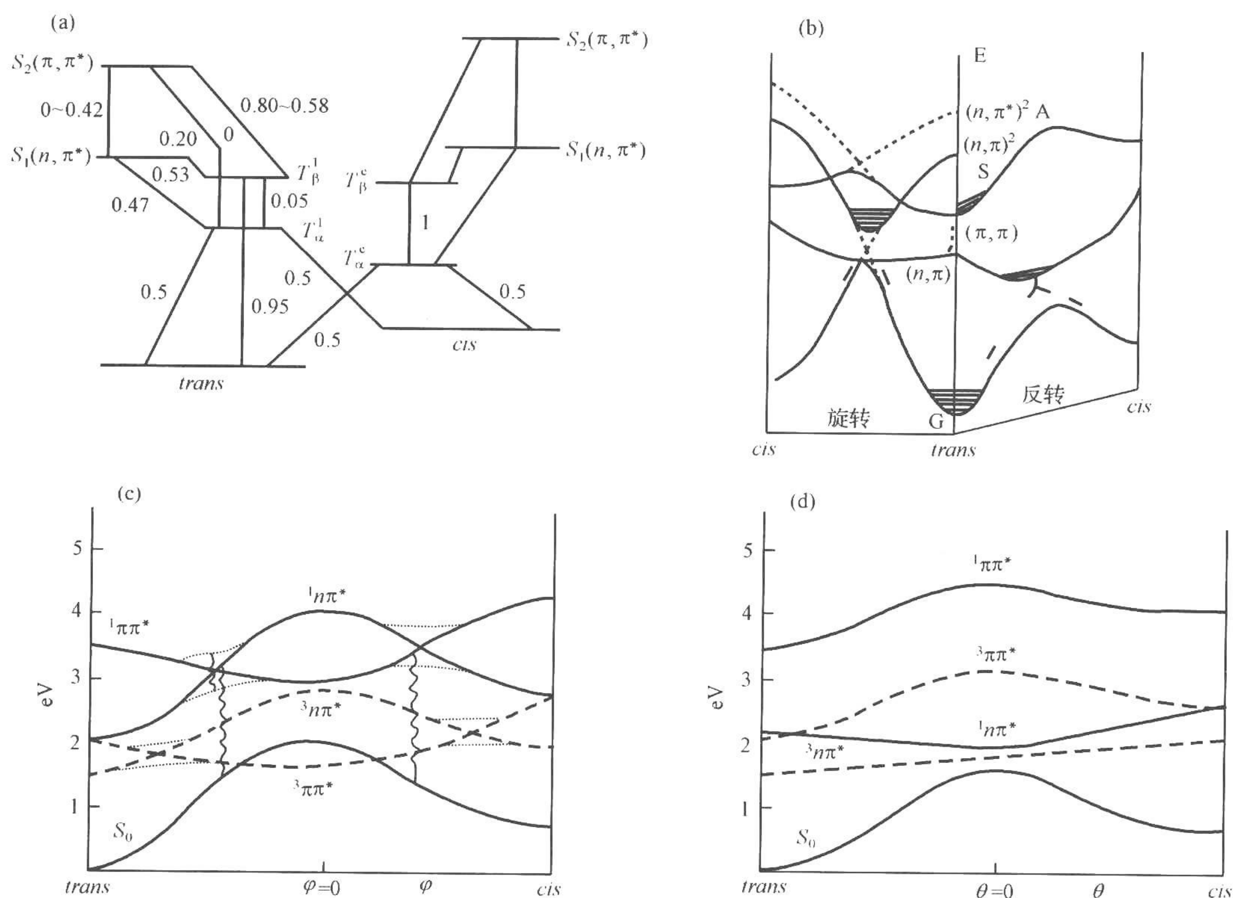


图 7.20　偶氮苯异构的势能面

(a) Jablonski 型图解；(b) 旋转和反转势能面的结合；(c) 旋转势能面；(d) 反转势能面

都将以反转机制为主。对(π,π*)态而言，没有一定的规则，以旋转机制为主，能量上较为有利。若经由反转机制则必须克服一个很大的势垒。

如果一种偶氮化合物，既存在反转也有可能旋转两种机制混合时，介质黏度增加，反应温度降低或在低温刚性体系中则有利于反转机制的进行。

Monti 等[23]在对 4 种可能的构型(E,Z,90 扭曲态和半线型)进行量化计算结果，建立了新的势能图[图 7.20(c)]。这种理论同 Rau 等提出的机制有两点不同：

(1) 在旋转机制中，对(n,π*)态而言，无论是单重态还是三重态扭转的结果都导致能量的上升；

(2) 对^1(π,π*)态和^3(π,π*)而言，都有一个浅的能量最小(shallow minimum)，因此，可以通过旋转机制，以扭曲态为中间体实现异构化反应。然而对(n,π*)而言则不可能进行旋转异构化反应。

图 7.20(d)给出了反转异构化的势能图[23]。由图 7.20(d)可见，^{1}(n,π*)态可以通过反转进行异构化，其半线性中间体态($\theta=0$)能量最低。对^3(n,π*)而言由 E→Z，其能量稍有升高，但并不明显。然而对(π,π*)而言，无论是单重态还是三重态其能量都明显地升高，存在一个较大的能量势垒，不可能进行反转异构化。

由以上的讨论可知，对偶氮苯的异构化理论仍有不同的看法，或者说有一些矛盾和争论，这是理论发展的一般规律。应当指出，结构不同，环境不同也会对反应机制有相当的

影响，如果试图用一种理论去概括所有的实验事实恐怕是很困难的。

关于反应的激发态是单重态还是三重态到目前为止也仍然存在争论。因此在图7.20(c)和图7.20(d)中，有关激发三重态的势能曲线都是用虚线表示。很多工作者指出两促激发态都可能包括在内。但是Bortolus等通过直接激发和能量转移实验证明，直接激发光异构化是通过激发单重态进行的，越来越多的实验证明，反转机制是通过$^1(n,\pi^*)$态进行的，但旋转机制至少开始于$^1(\pi,\pi^*)$。

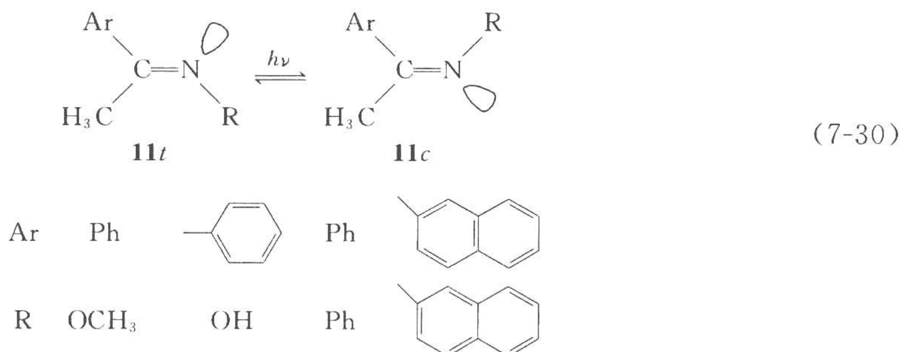
7.3 碳-氮双键的异构化[24]

7.3.1 含一个双键的异构化

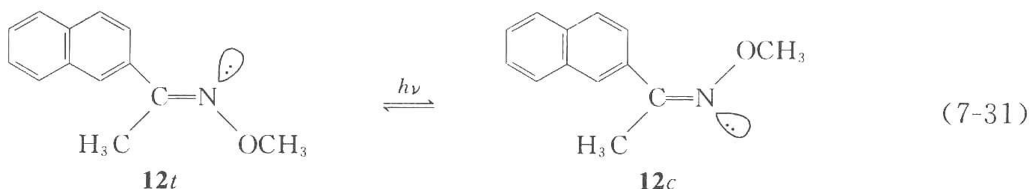
碳-氮双键的顺反异构化反应既可以在热驱动下进行，也可在光照下进行。

异构化反应的机制同氮-氮双键类似，存在两种机制：一种是围绕C═N双键的旋转机制；另一种是围绕碳-氮单键(═N—C)的反转机制。在双键的旋转过程中C—N—C三个原子之间的夹角保持120°，过渡态是一个扭曲态(p)。中间氮原子的孤对电子参与了sp^2共轭。在反转机制中，过渡态对C═N—C而言是一个线性态，三个原子之间的夹角由120°改变为180°。由于热异构化的势垒较小，一般情况下在室温都是顺式和反式异构体的热平衡混合物。

一些单芳基和双芳基取代的碳-氮双键化合物的异构体已进行过研究，如式(7-30)所示。



N-甲氧基2-萘基亚胺的顺式和反式异构体相对比较稳定，其反应式(7-31)所示。



这类化合物在直接光照下，一般是在激发单重态进行的。以1,3-环己二烯(h)为猝灭剂，以X代表这类化合物，其反应机制如图7.21所示。

$^1[X \cdot X]^*$为激发态分子和基态分子形成的激基复合物，$^1[X \cdot h]^*$为反应物的激发态和猝灭剂形成的激发复合物。其中$\alpha,\alpha',\alpha'',\beta,\beta'$和$\beta''$是由不同的反应中间体分别形成顺式(c)和反式(t)的分数。这些系数和$k_1 \sim k_7$再加上k_d和k_f是诸多反应的速度常数。

碳-氮双键的异构化除在激发单重态进行外，在三重态敏化剂的作用下，也可以进行激发三重态的异构化。顺式和反式产物在光稳态的组成与敏化剂的三重态能量之间的关

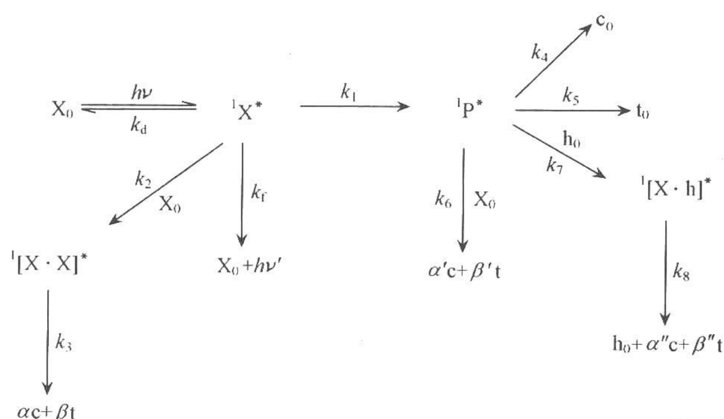
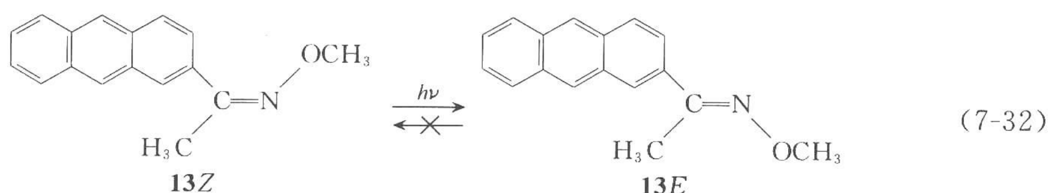


图 7.21　*N*-甲氧基芳基亚胺的异构化反应

系与在二苯乙烯光敏三重态异构化反应中的情况类似。

7.3.2　碳-氮双键的单向光异构化[25]

当 2-蒽基代替 2-萘基时，则碳-氮双键的光异构化反应的性质发生明显地变化，由双向的异构化变成了单向的异构化。如反应式(7-32)顺式：



(7-32)

N-甲氧基-1-(2-蒽基)乙亚胺(13)的 E 和 Z 异构体在室温下暗中是稳定的。当 13Z 以 366nm 的光直接光照或以二苯乙二酮为敏化剂可以实现 Z→E 的异构化。然而，13E 以 436nm 的光照射时，结果没有发现 E→Z 的异构化。激光光解结果发现只有 E 的激发三重态($13E^*$)存在，其寿命为 90μs。由此可见，2-蒽基取代的碳-氮双键的异构化同 2-蒽基的碳-碳双键的异构化一样，无论是激发单重态还是激发三重态都是典型的单向异构化反应。

当以二苯乙二酮为敏化剂时，起始浓度为 2.0×10^{-3} mol/L，Z→E 的量子产率高达 11。这进一步说明该反应是以激发三重态进行的量子链式单向异构化反应。

由双向异构化变为单向异构化的决定因素是芳香取代基的激发三重态能量。其结果见表 7.7。

表 7.7　在 ArRC=NOCH$_3$ 中芳基对异构化类型的影响

Ar	R	Ar—H 的三重态能量	异构化类型	$\Phi_{Z\to E}$[浓度/(mol・L^{-1})]
苯基	CH_3	84.3	双向	0.35(3×10^{-2})
2-萘基	CH_3	60.9	双向	0.5(5×10^{-2})
1-芘基	H	48.2	双向	3.2(1.2×10^{-3})
2-蒽基	CH_3	42	单向	3.2(2×10^{-3})

7.3.3　含两个碳-氮双键化合物的异构化

2,3-二氮杂丁二烯衍生物的光异构化是这类化合物的典型例子。如 1,4-二(9-蒽基)-2,3-二氮杂丁二烯-1,3(14)，在适当光源照射下，可以进行 EE,EZ 和 ZZ 之间的异构

化,结果如图 7.22 所示。

化合物 14ZZ 的荧光光谱具有很有趣的温度依赖关系。在 77K 冻结状态下,其荧光光谱显示出单纯的具有精细结构的发射谱,其形状类似于蒽的荧光光谱。但随着温度的升高和介质具有流动性,结果出现了双荧光:一为单体(mono)的荧光,具有精细结构;一为激基缔合物(exc)的荧光,无精细结构,其荧光量子产率(Φ_{mono},Φ_{exc})与温度的关系如表 7.8所示。

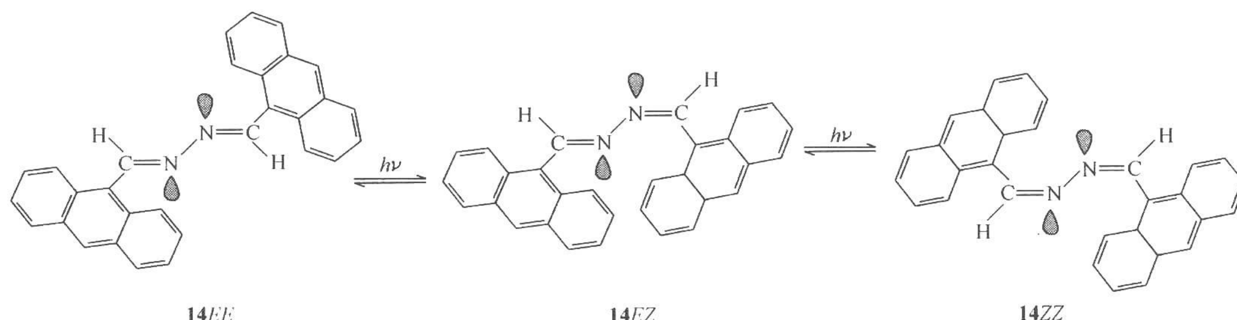


图 7.22 1,4-二(9-蒽基)-2,3-二氮杂丁烷的光异构化

表 7.8 14ZZ 的单体荧光和激基复合物的量子产率与温度的关系

T/K	$\Phi_{F,mono}$	$\Phi_{F,exc}$
293	0.001	0.003
233	0.002	0.056
173	0.003	0.340
138	0.004	0.056
77	0.090	—

注:溶剂为甲基环己烷和异戊烷混合溶剂(v : v=1 : 1)。

长波区域无精细结构的荧光发射峰为两个蒽基形成的激基缔合物。其形成过程是 N—N 单键旋转之后,使整个分子成为扭曲的 14 ZZ 构型,从而造成两个蒽基相互作用的可能性,这种激基缔合物构型同典型的激基缔合物理论有些不同。典型的理论要求形成激基缔合物的两个芳环必须是面对面相互平行的,而现在讨论的两个蒽基平面则不是彼此平行的,由于两个蒽基之间四原子键相连的结果,使两个蒽环接近于相互垂直,其结构如图 7.23 所示。

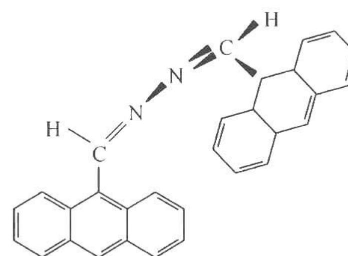


图 7.23 N—N 单键扭曲的 14 ZZ 激基缔合物构型

7.4 甲嵌衍生物的异构化反应[26,27]

甲嵌(formazane)的基本骨架为 —N═N—C═N—NH— ,既含有氮-氮双键也含有碳-氮双键,其构型和结构以及异构化反应是非常有趣的。现以 3-烷硫基-1,5-二苯基衍生物为例予以说明。从理论上分析,N ═N,C ═N 和两个双键之间的 C—N 单键所联基团的构型不同,共有 8 种构型的异构体,如图 7.24 所示。

在这些构型之间通过 N ═N 和 N ═C 双键以及两键之间的 N—C 单键热化学和光化学反应,使得这些构型之间彼此可以互变。

实际上人们在实验上只分离出两种异构体，以 3-甲硫基-1，5-二苯基甲嵌（MeHD）为例，其两种异构体分别为品红色（λ_{max}＝545nm）和黄色（λ_{max}＝415nm）。

共振拉曼光谱研究表明红色产物相当于图 7.24 中的Ⅲ，*trans-trans*-s-syn 而黄色产物相当于构型Ⅰ，*trans-cis*-s-syn。从分子结构可以看出，这两种结构是热力学上最稳定的结构。而异构体Ⅷ则是热力学上最不稳定的构型。当 R＝—CH_2CH_3 时，可以分别得到黄色和红色两种产物的晶体。

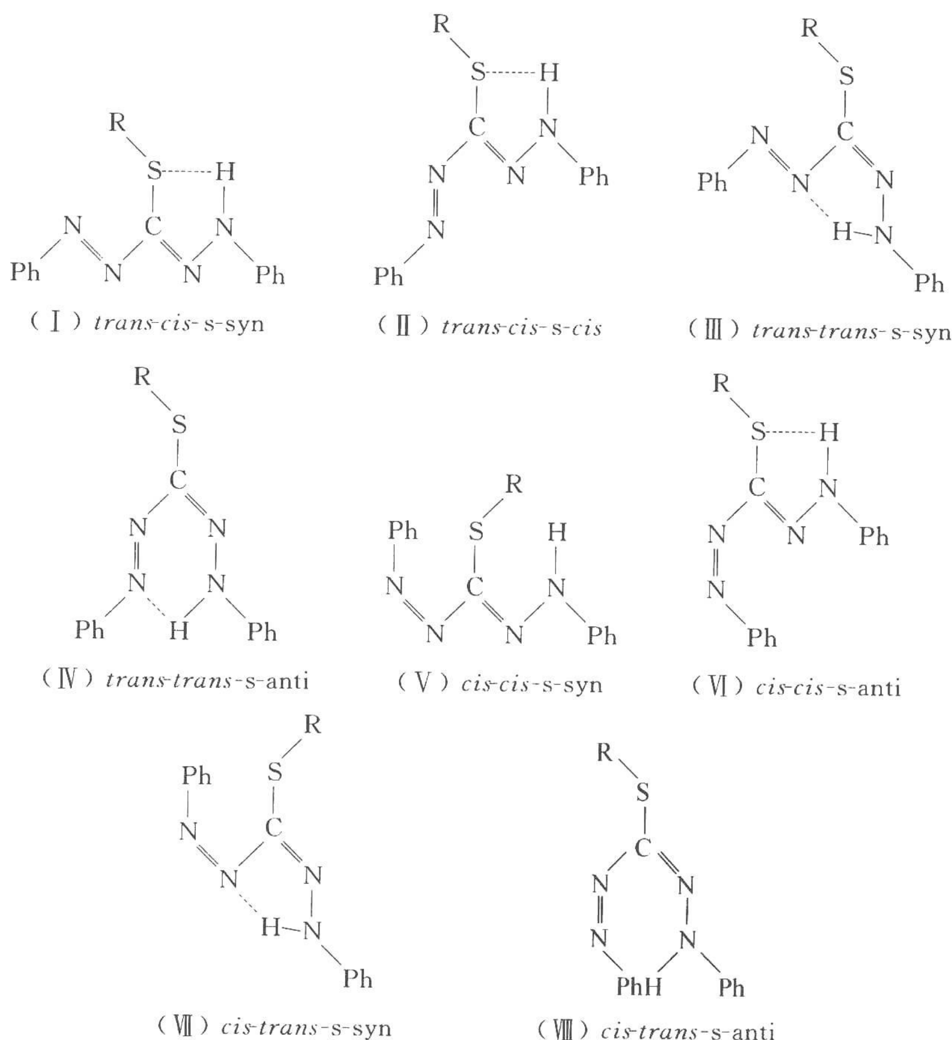


图 7.24　3-烷硫基-1，5-二苯基甲嵌的可能构型

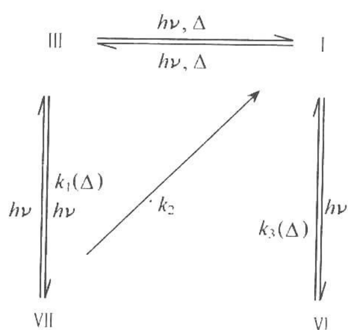


图 7.25　甲硫基甲嵌的异构化反应

通过光化学和光物理的深入研究，图 7.24 中 8 种不同构型的化合物中，其中的四个可以通过光化学或热化学途径彼此之间进行异构化反应，结果如图 7.25 所示。

图 7.25 中的Ⅲ、Ⅰ和Ⅵ的最大吸收分别为 550、415 和 476nm。构型Ⅶ不稳定，可以很快经热异构化反应生成Ⅰ，或经光异构化反应回到起始物Ⅲ、Ⅶ的吸收光谱与Ⅲ的类似。热异构化反应的速度常数分别为 k_1 和 k_2。从化合物Ⅵ的热异构化反应相对比较简单，反应的活化能 E_a＝72±2 kJ·mol^{-1}，指前因子（A）lg$A$＝11.1±0.3。

Ⅲ和Ⅰ之间的异构化反应实际上是 C ═N 双键的异构化，既可以光驱动也可以进行热异构化。与此相反，就 N ═N 而言，双键由反式至顺式的异构化只能通过光化学方法实现，但是由顺式至反式的异构化既可以通过光反应实现，也可以通过热异构化反应生成。化合物Ⅰ～Ⅲ的光反应的量子产率很低，相比之下，Ⅰ→Ⅵ的量子产率则较高。总之，光反应对 N ═N 双键的异构化是有效的。C ═N 双键的异构化通过热化学方法则比较容易，而光化学方法也是可行的。

7.5 双键异构化的应用

双键异构化，特别是偶氮苯的异构化在光开关、离子识别以及药物的输送等方面得到广泛应用。以下仅举几例来说明。

7.5.1 离子识别

最近 Chung 等[28]报道三噁唑和偶氮苯修饰的杯芳烃(图 7.26)可以选择性的探测 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 。在这分子中 Triazole 和偶氮苯酚均可作为络合点，而偶氮苯酚同时还是显色团。

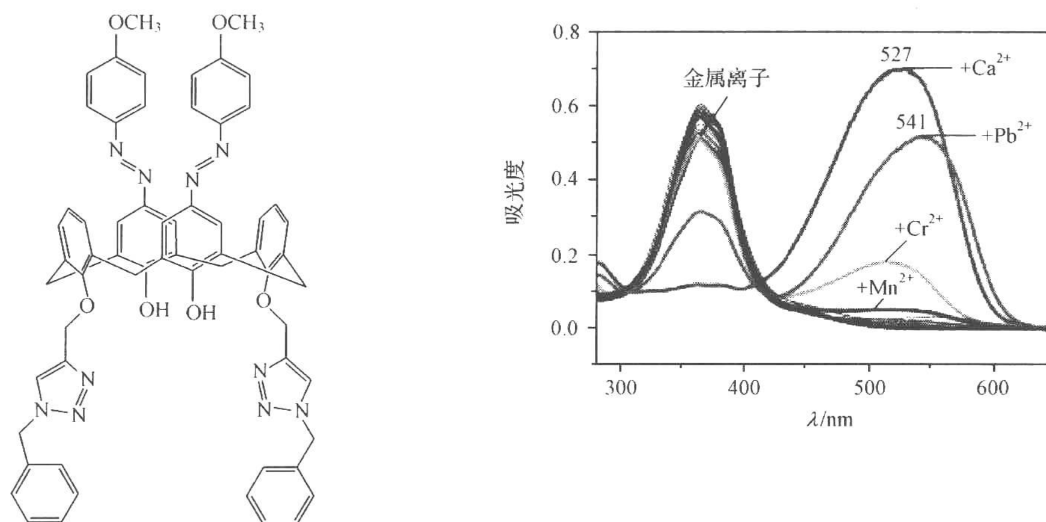


图 7.26 杯芳烃的结构及络合金属离子后吸收光谱的变化

Imyim 等[29]比较了图 7.27 的在聚苯乙烯-二苯乙烯基苯基础上合成的树脂络合重金属的能力。结果发现树脂 B，由于引入了偶氮苯基团，络合 Cr^{2+} 、Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的能力分别提高了 2 倍、3 倍和 4 倍。

7.5.2 对映体的分离

Nakagama 等[30]采用偶氮苯修饰的 γ-CD(图 7.28)作为 HPLC 柱子的固定相，对图 7.29所示的化合物进行了分离实验。结果表明在紫外光照的情况下，固定相对 α-(3,5-二硝基-苯甲酰基)苯乙烷(DNBPEA) 和 α-(3,5-二硝基-苯甲酰基)萘乙烷(DNBNEA) 的保留时间缩短，而对 2-(5-*N*,*N*-二甲胺萘磺酰胺)苯丙酸(DnsPhe)的保留时间增长，α-苯甲酰基苯甲醇(benzoin) 保留时间不受光照的影响。因此可以利用偶氮苯的异构化，来调节对映体保留时间，达到分离目的。这对于结构相近，用常规的方法不易分离的对映体提供了一条新的途径。

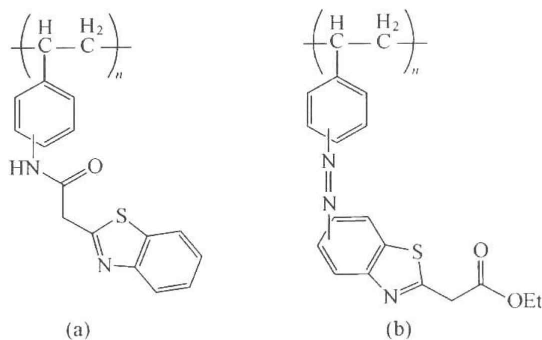


图 7.27　具有重金属络合能力的聚苯乙烯-二苯乙烯

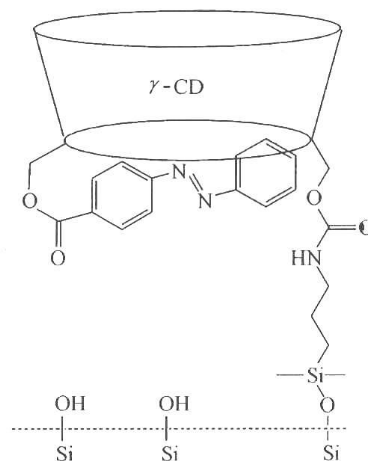


图 7.28　偶氮苯修饰的 γ-CD

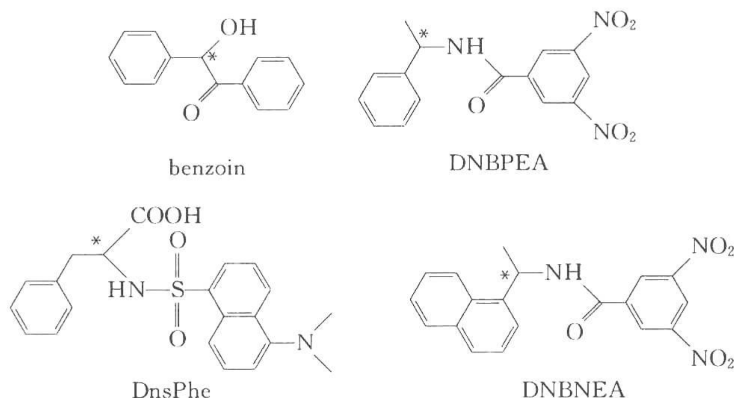


图 7.29　用于分离实验的对映体

7.5.3　光控蛋白和多肽的结构

Woolley 等[31]将偶氮苯引入蛋白或多肽中，从而可以用光来人为地控制蛋白或多肽的结构，进而改变其活性。这在生物学研究蛋白和多肽结构和性能的关系有很重要的意义。

7.5.4　光控树枝状化合物的定向药物输送

Balzani 和 Vögtle[32]合作设计了一种偶氮苯和萘封端树枝状化合物，在紫外光照下，由于偶氮苯的异构化，引起该化合物中空洞大小的变化。这在药物输送方面有潜在的应用价值。

例如，偶氮化合物本身是一种非常有潜力的药物载体，特别是定向输送治疗结肠癌和肠道发炎的药物。肠道发炎的药物。由于发炎处的温度要高于正常体温，温度的变化，引起偶氮化合物结构的改变，从而达到药物的释放。有兴趣的读者可参考这方面的综述文献[33]。

7.5.5　偶氮苯的异构化在光控分子机器中的应用[34,35]

分子机器研究是近年来微型科学工程中的一个热门领域。基于双键的异构化，特别是以偶氮苯衍生物为基础构建分子机器包括纳米机器的研究已经取得了一些可喜的成果，主要表现在光控开关和逻辑门的组建方面。

7.5.6 含偶氮苯衍生物的液晶材料的研究[36]

液晶化合物在光显示、光开关和光存储等方面具有广泛地用途。含偶氮苯液晶化合物的应用是基于偶氮基团在光诱导下的顺反异构化反应，引起液晶材料在向列相和近晶相之间的变化。这方面的研究在国内外已有大量报道。

参考文献

[1] Saltiel J. ,Charston J. L. ,Cis-trans isomerization of olefines, Chapter 14, in Rearangment in ground and excited states, Vol. 3,25～89,edited by ole Mayo, Paul, Academic Press, New York,1980

[2] Saltiel J. ,Sun Y. P. ,Cis-trans isomerization of C ═C double bonds,Chapter 3, in Photochromism, Molecules and Systems,edited by Durr H and Bouas-Laurent H,Elsevier,Amsterdam,1990

[3] Merer A. J. ,Mulliken R. S. ,Ultraviolet spectra and excited states of ethylene and its alkyl derivatives. Chem Rev, 1969 63:639

[4] Buenker R. J. ,Peyerimhoff, All-valence-electron configuration mixing calculations for the characterization of the $^1(\pi,\pi^*)$states of ethylene. Chem Phys,1975,9:75

[5] Ganapathy S. ,Liu R. S. H. ,Quantum chain process in photoisomerization of the all-trans 7-cis,and 11-cis isomers of retinal. J Am Chem Soc,1992,114:3459

[6] Haas E. ,Fischer G. ,Fischer E. ,Conformational equilibria in 1,2-diarylethylenes manifested in their emission spectra and lifetimes. J Phys Chem,1978,82:1638

[7] Birks J. B. ,Bartocci G. ,Aloisi G. G. ,Dellote S. ,Barigelletti F. ,Fluorescence analysis of trans-2-styrylnaphthalene in solution. Chem Phys,1980,51:113

[8] Saltiel J. ,Eaker D. W. ,Principal component analysis applied to 1-phenyl-2-(2-naphthyl)ethene fluorescence,four components not two. J Am Chem Soc,1984,106:7624

[9] Bartocci G. , Mazzucato U. , Masetti F. , Aloisi G. G. , Fluorescence of conformational isomers of trans-2-styrylnaphthalene:Further evidence for different radicative decay parameters of the two rotamers. Chem Phys,1986,101:461

[10] Arai T. ,Tokumaru K. ,Photochemical one-way adiabatic isomerization of aromatic olefins Chem Rev,1993,93:23

[11] Tokumaru K. ,Arai T. ,Potential energy surfaces of one-way and two-way photoisomerization of olefins. J Photochem Photobiol A: Chem, 1992,65:1

[12] 樊美公,周亚琳,刘晓云,靛蓝衍生物的光异构化,感光科学与光化学,1983,1:45

[13] Rau H. ,Azo compounds chapter 4 in “Photochromism,Molecules and systems” edited by Durr H and Bouas-Laurent H, Elsevier, Amsterdam, 1990

[14] Zimmerman G. , Ghow L. , Paik U. , The photochemical isomerization of azobenzene. J Am Chem Soc, 1958,80:3528

[15] Gegiou D. ,Muszkat K. A. ,Fischer E. ,Temperature dependence of photoisomerization. J Am Chem Soc,1968,90:12

[16] Ronayette J. , Arnaud R. , Lebourgeois P. , Lemaire J. , Photochemical isomerization of azobenzene in solution. Can J Chem, 1974 52(10):1848

[17] Yamashita S. ,Ono O. ,Toyama O. ,The cis-trans photoisomerization of azobenzene. Bull Chem Soc Jpn, 1962, 35:1849

[18] Stegemeyer H. ,On the mechanism of photochemical cis- trans isomerization. J Phys Chem,1962,66:2555

[19] Siampiringue N. , Guyot G. , Monti S. , Bortolus P. , The cis-trans photoisomerization of azobenzene: an experimental re-examination. J Photochem, 1987,37:185

[20] Bortolus P. , Monti S. , Cis-trans photoisomerization of azobenzene, solvent and triplet donor

effects. J Phys Chem,1979,83: 648

[21] Ronayette J. , Arnaud R. , Lemaire J. , Photochemical isomerization by dyes and photoreduction of azobenzene. Can J Chem, 1974,52(10) :1858

[22] Rau H. , Futher evidence for rotation in the π,π^* and inversion in the n,π^* photoisomerization of azobenzenes. J Photochem, 1984,26:221

[23] Monti S. , Orlandi G. , Palmieri P. , Features of the photochemically active state surfaces of azobenzene. Chem Phys, 1982,71:87

[24] Padwa A. ,Photochemistry of Carbon-Nitrogen double bond,Chem Rev, 1977,77:37

[25] Futuuchi H. ,Arai T. , Kuriyama Y. ,Sakuragi H. , Tokumaru K. , One-way photoisomerization of the C=N double bond. Chem Lett, 1990,847

[26] Grummt U. W. , Langbein H. , Photochromic properties of 3-methylthio-1,5-diphenylformazan. J Photochem, 1984, 24:53

[27] Takahashi H. , Yamada O. , Isaka H. , Idarashi T. , kaneko N. , Resonance Raman studies of the structures and vibrational assignments of photochromic s-alkyldithizones. J Raman Spectroscopy, 1988,19:305

[28] (a) Chang K C, Su I H, Senthilvelan A et al. Triazole-modified calix[4]crown as a novel fluorescent on-off switchable chemosensor. Org Lett 2007, 9 (17): 3363;(b) Ho I T, Lee G H, Chung W S. Synthesis of upper-rim allyl- and *p*-methoxyphenylazocalix[4]arenes and their efficiencies in chromogenic sensing of Hg^{2+} ion. J Org Chem, 2007, 72(7): 2434

[29] Meesri S, Praphairaksit N, Imyim A. Extraction and preconcentration of toxic metal ions from aqueous solution using benzothiazole-based chelating resins. Microchemical Journal, 2007, 87, 47

[30] (a) Nakagama T, Hirasawa K, Uchiyama K et al. Photo-responsive retention behavior of azobenzene-modified cyclodextrin stationary phase in micro-HPLC. Anal Sci, 2001, 17(1), 119;(b) Nakagama T, Yamaguchi A, Hirasawa K et al. Photo-responsive assisted enantiomer separations on an azobenzene-modified γ-cyclodextrin stationary phase in micro-HPLC. Anal Sci, 2002, 18, 49

[31] (a) Burns D C, Zhang F, Woolley G A. Synthesis of 3,3′-bis(sulfonato)-4,4′-bis(chloroacetamido) azobenzene and cysteine cross-linking for photo-control of protein conformation and activity. Nat Protoc, 2007, 2(2): 251;(b) Ihalainen J A, Bredenbeck J, Pfister R et al. Folding and unfolding of a photoswitchable peptide from picoseconds to microseconds. Proc Natl Acad Sci U S A, 2007, 104 (13): 5383;(c) Chi L, Sadovski O, Woolley G A. A blue-green absorbing cross-linker for rapid photoswitching of peptide helix content. Bioconjug Chem, 2006, 17(3): 670

[32] Puntoriero F, Ceroni P, Balzani V et al. Photoswitchable dendritic hosts: a dendrimer with peripheral azobenzene groups. J Am Chem Soc, 2007, 129(35): 10714

[33] Roldo M, Barbu E, Brown J F et al, Azo compounds in colon-specific drug delivery. Expert Opin Drug Deliv, 2007, 4(5): 547

[34] Muramatsu S, Kinbara K, Taguchi H et al. Semibiological molecular machine with an implemented "AND" logic gate for regulation of protein folding. 2006, 128(11): 3764～3769

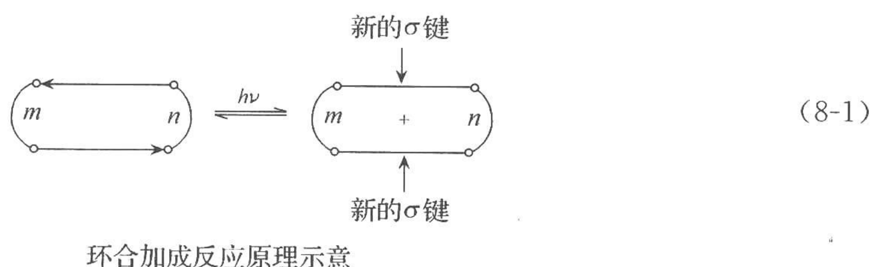
[35] Norikane Y, Tamaoki N. Anew molecular machine showing a light-intensity-dependent photoresponse that utilizes the trans-cis isomerization of azobenzene. Org Lett, 2004, 6(15): 2595～2598

[36] (a) Alam M Z, Yoshioka T, Ogata T et al. Influence of helical twisting power on the photoswitching behavior of chiral azobenzene compounds: applications to high-performance switching devices. Chemistry, 2007, 13(9): 2641;(b) Kurihara S, Nomiyama S, Nonaka T. Photochemical switching between a compensated nematic phase and a twisted nematic phase by photoisomerization of chiral azobenzene molecules. Chem Mater, 2000, 12, 9;(c) Bobrovsky A Y, Boiko N I , Shibaev V P et al. New Chiral Nematic Materials with Photovariable Helical Supramolecular Structure for Reversible Optical Data Recording. Advanced Materials, 12(16): 1180

（本章作者：朱爱平，樊美公）

第8章　光环合加成反应理论和反应中间体的捕获

环合加成反应是指一组 m 个原子与另一组 n 个原子的分子进行反应，生成 $m+n$ 个原子的环状化合物分子的反应。环合加成产物的原子数是进行环合加成的两个组分的总和，即在成环这一步没有消去任何基团，如式(8-1)所示。



(8-1)

环合加成反应原理示意

大多数环合加成反应的特征是生成两个新的 σ 键，它可以按照参加形成最终新环的每一组原子数目来分类，例如，式(8-1)可表示为[$m+n$]环合加成，其逆反应称为[$m+n$]开环反应。最常见的光环合加成反应是[2+2]、[4+4]和[1+2]类型；[2+4]和[3+2]等反应类型比较少。

光环合加成反应，就其反应过程来说，大致可以分为两类，一类是协同反应，另一类是分步反应。

本章前三节将首先介绍分步光环合加成反应，其中包括以下3个内容。

(1) 碳-碳不饱和键之间的分步光环合加成反应；

(2) 羰基和硫羰基参与的分步光环合加成反应；

(3) 含碳-氮不饱和键的分步光环合加成反应。

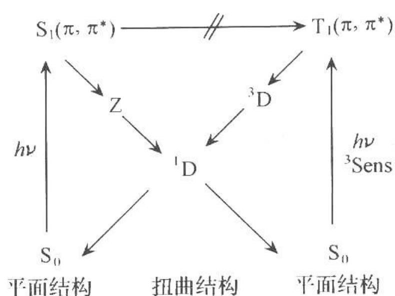
还将结合一些分步光环合加成反应机制的讨论，就某些反应中间体的捕获方法及捕获剂给予简单的介绍。

本章第8.4节将根据 Woodward-Hoffmann 规律对协同的光环合加成反应作进一步简单讨论。

8.1　碳-碳双键之间的分步光环合加成反应

碳-碳双键之间的光环合加成反应就其反应的激发态特性而言，可以分为单重态和三重态两种机制，单重态既可以进行协同反应，也可以进行分步反应，三重态则具有一定的自由基性质，因而以分步反应为主。结果见图解8.1。

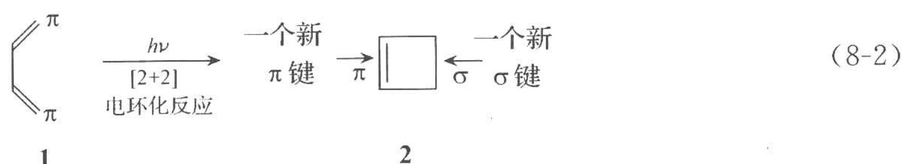
由于烯类和多烯类的 S_1 和 T_1 本质上都是(π,π^*)，分别具有扭曲式 Z 和 ^{3}D 中间体的倾向，从 S_1 到 T_1 的系间窜跃效率很低，所以不能从 S_1 产生 T_1，而只能通过三重态敏化形成 T_1，从图解8.1给出了下面4条规则：① $S_1 \rightarrow T_1$，或者说从最低激发单重态向最低激发三重态的系间窜跃效率很低。② T_1 一般都是通过光敏化形成。③ S_1 的



图解 8.1 烯烃类与多烯类的光反应

反应中间体 Z 是两性离子。④ T_1 是类双自由基，反应中间体是三重态和单重态双自由基(^{1}D 和^{3}D)。分步光环合加成反应既可以是双自由基类型，也可以是离子自由基类型。

只生成一个 σ 键的光环合加成反应称为电环合反应。例如，式(8-2)为 1，3-丁二烯(1) 光化学电环合反应生成环丁烯(2)：

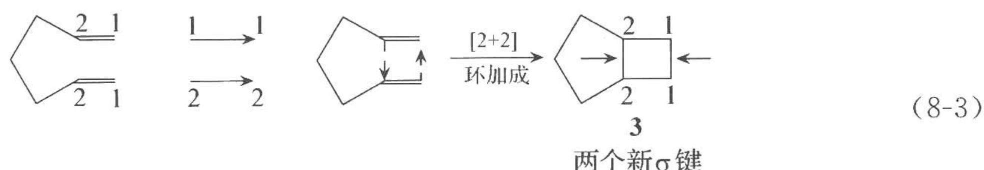


(8-2)

1，3-丁二烯1光化学电环合反应生成环丁烯2

它是将一个 $\pi_2+\pi_2$ 体系变成一个 $\pi+\sigma$ 体系；结果净增加一个 σ 键。电环合反应是协同反应，遵守 Woodward-Hofmann 规则。

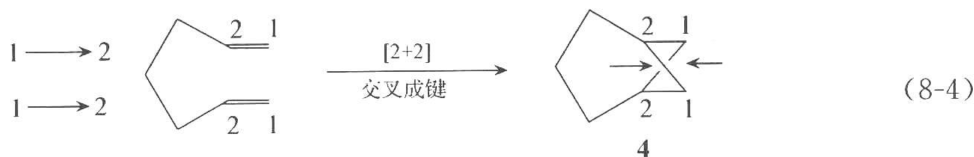
根据反应物是相同或不同种分子，光环合加成又可分为两类：分子内环合加成和分子间环合加成。前者生成多于一个环的分子。以 1，6-庚二烯为例，分子内环合加成反应之一，生成双环化合物 **3**，如式(8-3)所示。



(8-3)

1,6-庚二烯分子内环合加成反应之一

分子内环合加成反应也可以与中间原子成键，称之为交叉双键环合，记作 X[$m+n$]。如式(8-4)所示，结果形成化合物 **4**。



(8-4)

交叉双键分子内环合加成反应

协同光环合加成反应大多涉及 $4q$ 个电子(q 为整数)的$^1(\pi,\pi^*)$激发态反应。$^1(\pi,\pi^*)$寿命很短。

大多数光环合加成反应不是通过协同反应机制进行的，而是涉及双自由基，两性离子以及激发复合物等中间体。经常遇到的分步光环合加成反应往往涉及$^3(n,\pi^*)$态和$^3(\pi,\pi^*)$激发态。作用物在发生环合加成反应中可能产生三类自由基中间体。

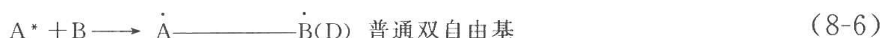
(1)“局部受激发”的双自由基或复合物(D^*)，其中双自由基的结构最好用一个局部受激发的分子(A^*)与一个未受激发的作用物(B)所组成的一种单一结构来描述，如式(8-5)所示。



"局部受激发"的双自由基或复合物(D*)反应

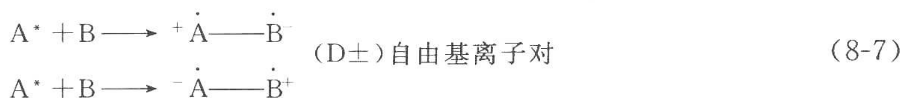
激发复合物(D*)的一个重要特征为，它是一个电子激发态。因此，它除了通过化学反应的途径以外，还可以通过其他激发态衰变途径(包括发光)使电子弛豫到能量较低的电子状态(基态)。

(2) 一个"中性"或普通双自由基(D)，其结构最好用两个半填充轨道与非离子性的共轭结构来描述。一般来说，D是由一激发态分子A*与作用物B相互反应形成的，从而产生了在总的环合加成反应中必须形成的两个新σ键中的一个，如式(8-6)所示。



"中性"或普通双自由基(D)反应

(3) "离子型"双自由基或自由基D±。其结构最好用两个半填充轨道与一个离子型共振结构来描述。注意D±是具有不成对电子的两性离子(Z)，如式(8-7)所示。



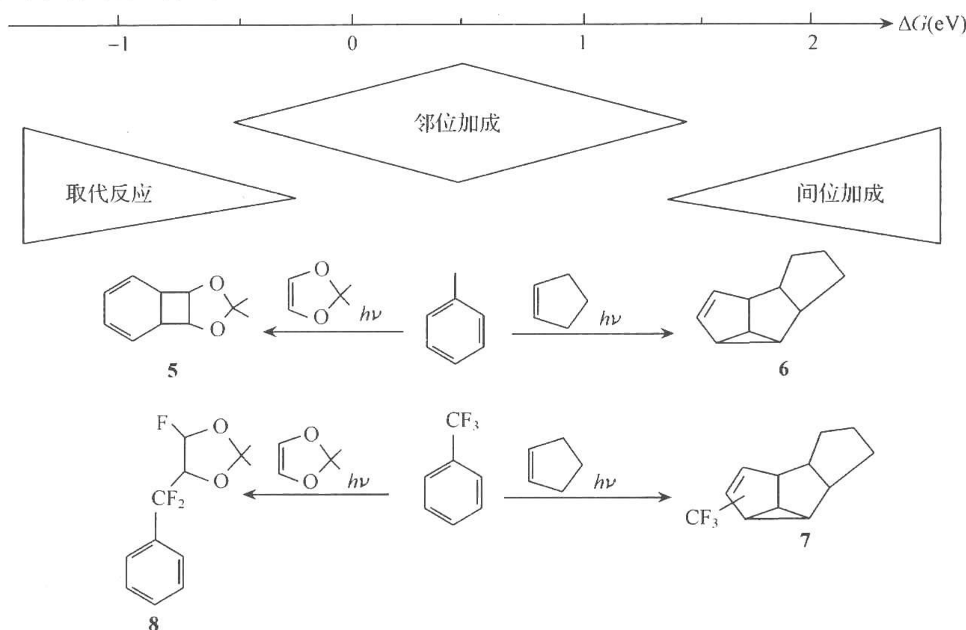
"离子型"双自由基或自由基D±反应

A、B的电荷符号取决于它们各自的相对电负性。

下面分别论述不同类型的光环合加成反应。

8.1.1 芳烃中碳-碳不饱和键的光环合加成反应

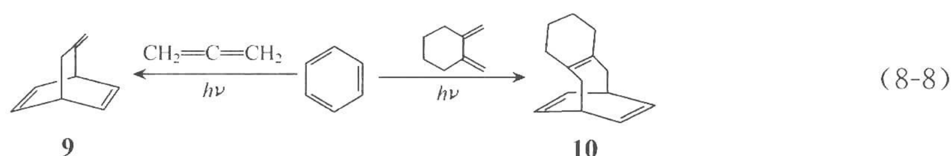
简单烯烃之间的光环合加成反应在前面已经做了介绍，主要是发生[2+2]的光环合加成。涉及芳香族化合物的光环合加成则比较复杂。



图解 8.2 苯的光反应类型与反应自由能变化(ΔG)的关系

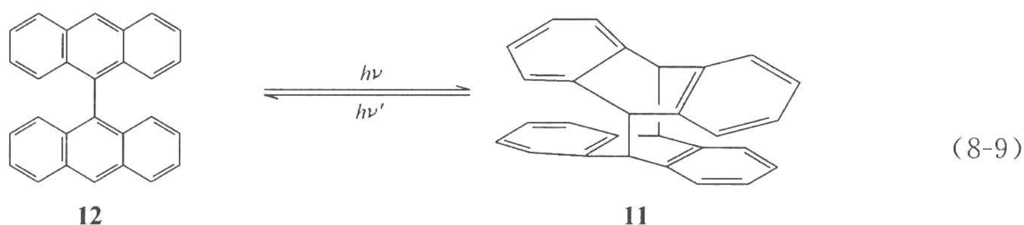
苯的反应可以作为一个典型的代表。苯可以发生邻位、间位和对位的光环合加成反应(既有[2+2]反应,也有[2+3]、[2+4]或[4+4]的光环合加成)。决定的因素是反应物之间通过电子转移形成激发复合物等反应中间体时自由能(ΔG)的变化。ΔG 为正值则主要发生环加成反应,在 0～1.5eV 之间则主要是邻位加成即[2+2],生成化合物 **5**。当 $\Delta G>1.5$eV则主要是间位加成,即[2+3]的反应,生成化合物 **6** 和 **7**。当 $\Delta G<0$ 时主要发生烯加成反应,生成化合物 **8**,如图解 8.2 所示[1]。

苯的对位环加成反应虽然少见,但也有所报道,如式(8-8)所示,既可以发生[4+2]反应,也可以发生[4+4]反应,分别生成化合物 **9** 和 **10**。



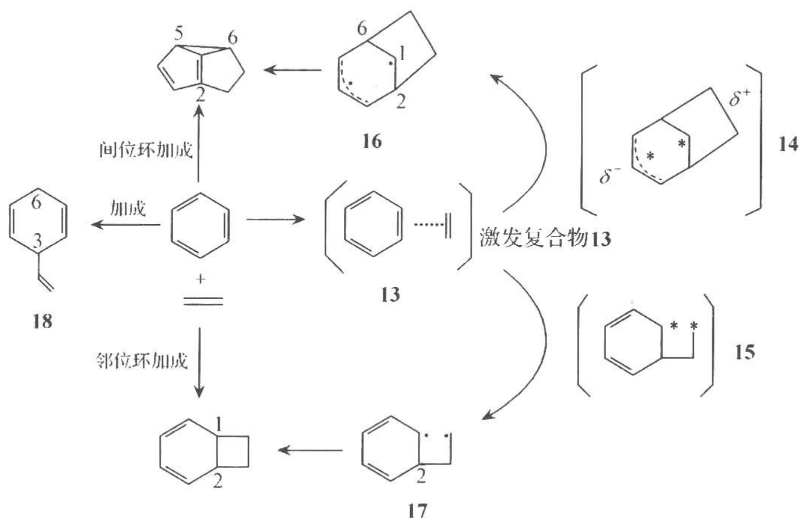
(8-8)

杨念祖等[2,3]比较系统地研究了一系列联蒽类的[4+4]环加成反应,生成化合物 **11**。化合物 **11** 在短波光($h\nu'$)的作用下,则开环返回化合物 **12**,如式(8-9)所示。



(8-9)

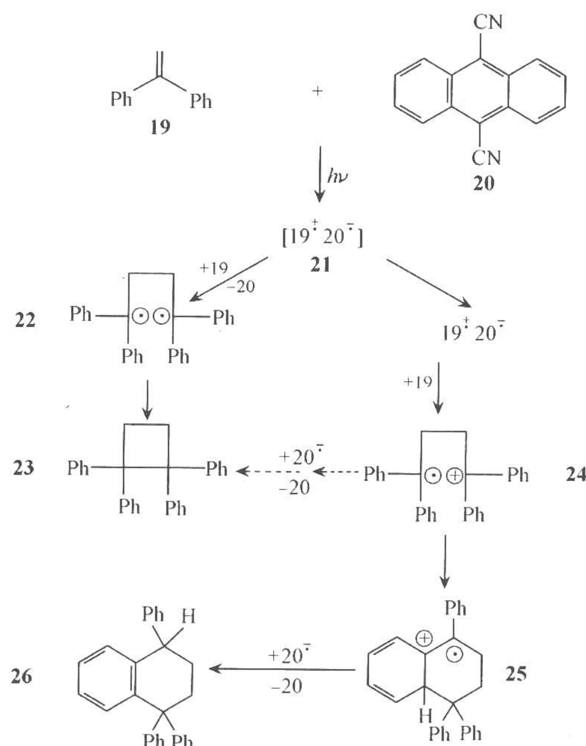
参照 Wender 和 Dore[4] 的评述,在苯和烯之间的反应机制如图解 8.3 所示。



图解 8.3　苯和烯类的光反应机制

图解 8.3 所示的机制是综合了多人的研究结果提出的。基态的烯烃首先同激发态的苯形成激发复合物 **13**,**13** 进一步形成激发态的类两性离子 **14** 或类双基 **15**,然后弛豫到基态双基 **16** 和 **17**,进一步形成最终[2+2]和[2+3]环合加成产物。除此以外,也可以形成典型的 1,4-加成产物 **18**。

前面已指出光环合加成反应机制不仅直接光照能进行，也可以通过光敏化反应进行。1,1-二苯基乙烯通过电子转移光敏化的环合加成反应机制见图解 8.4[5]。



图解 8.4　1,1-二苯基乙烯电子转移光敏化环合加成反应机制

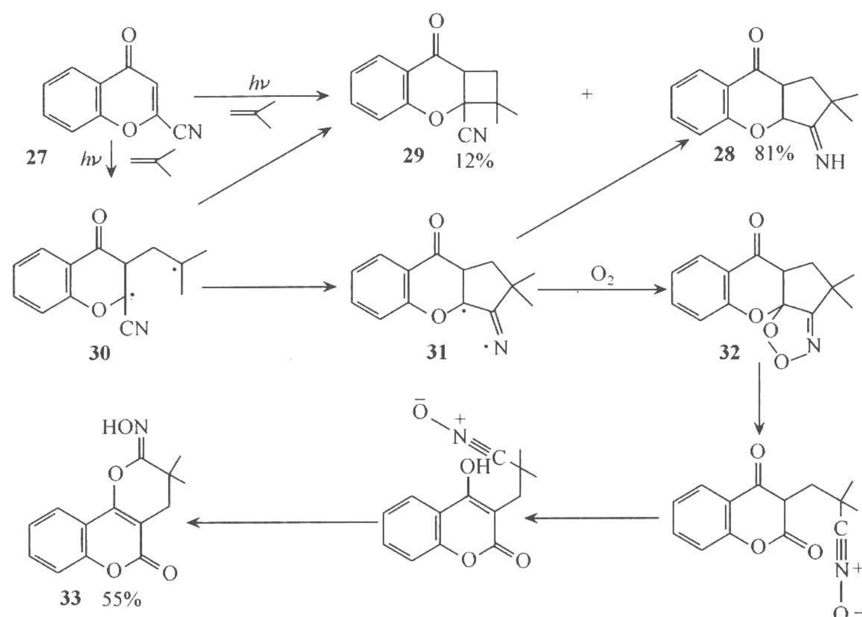
在反应过程中，DE(二苯乙烯)**19** 为电子给体，敏化剂 DCA(9,10-二氰基蒽)**20** 为电子受体，DE 与 DCA 首先进行光诱导电子转移反应，形成离子自由基对 **21**，该离子自由基对有两种可能的反应途径，其一与 DE 反应同时放出 DCA，生成 1,4-双自由基 **22**，进而偶联形成产物 **23**。其二是离子自由基对分离，形成两个自由基离子，其中 DE 与基态 DE 作用形成一个新的离子自由基 **24**，该离子自由基又有两种可能的反应途径。第一，同 DCA 进行电子反传生成基态 DCA 和 **23**，第二，发生分子内重排环化反应生成一个新的离子自由基中间体 **25**，**25** 进而同 DCA 反应形成基态 DCA 和基态产物 **26**。由于极性溶剂有利于离子自由基对的分离，所以在极性溶剂中更有利于形成产物 **26**。

仔细观察两种光反应产物的结构，不难看出，产物 **23** 为碳碳双键[2＋2]环加成反应产物，而产物 **26** 可以认为是[2＋4]环加成后的重排产物。应该指出，在一个光反应中，同时得到[2＋2]和[2＋4]环加成产物，这是用协同机制无论如何也无法解释的，更何况在协同反应过程中，[2＋4]光环合加成是禁阻的。因此，上述光反应产物只能用分步反应机制加以解释。

8.1.2　*α*,*β*-烯酮的光环合加成反应

含有 *α*,*β*-不饱和键的环烯酮类与烯烃的[2＋2]光环合加成反应已进行过深入研究，Weedon[6]、Mattay[7] 和 Schuster[8] 已进行过详细评述。2-氰基-苯并吡喃-4-酮 **27** 与异丁烯的光环合加成反应是通过双自由基历程进行的，可以作为这类反应的第一个实例[9]。

反应如图解 8.5 所示。

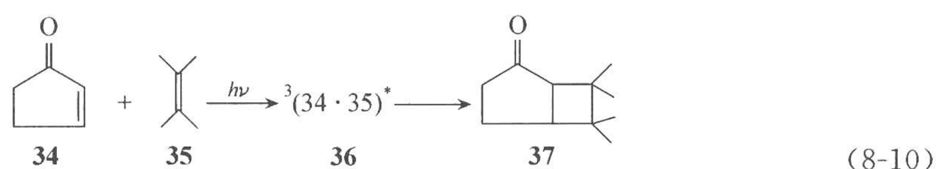


图解 8.5 2-氰基苯并呋喃-4-酮与异丁烯的光环合加成反应机制

在无氧的情况下，反应的主要产物为 **28**，产率为 81%，次要产物为 **29**，产率为 12%，反应机制都是首先形成 1,4-双自由基 **30**，**30** 直接偶联形成环丁烷衍生物 **29**，**30** 也可以进行自由基重排环化形成 1,3-双自由基 **31**，**31** 进一步经质子转移重排生成产物 **28**。

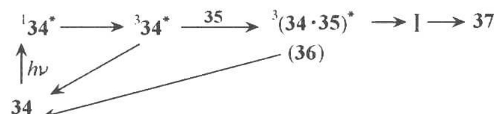
在有氧存在的情况下，1,3-双自由基 **31** 被捕获形成过氧化物 **32**，**32** 经过一系列中间重排产物后形成稳定产物 **33**，产率 55%。

环戊烯酮与四甲基乙烯的反应结果如下，可作为另一个有趣的例子。



(8-10)

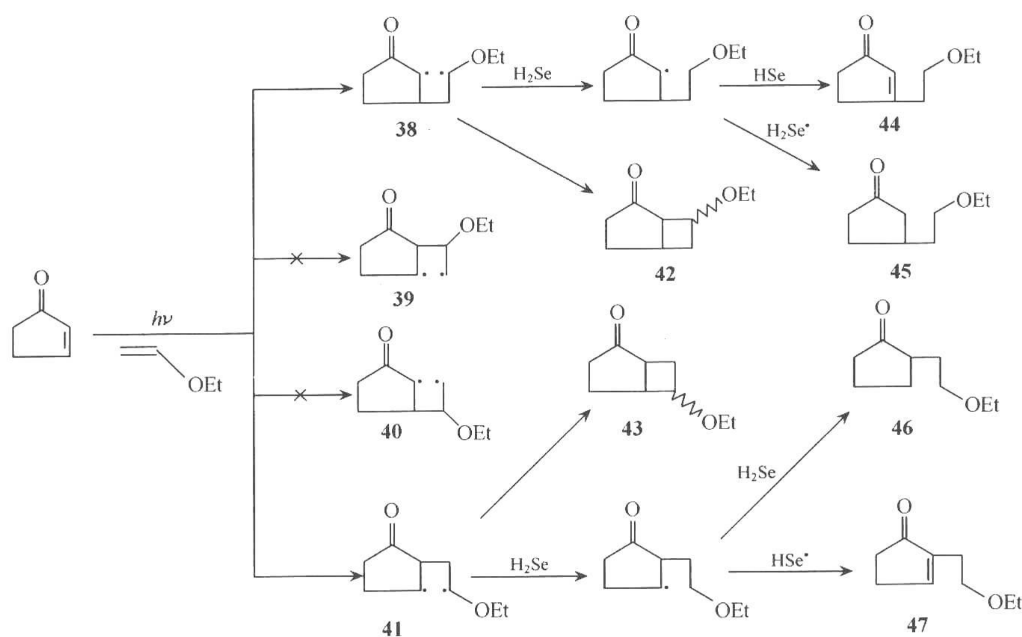
其反应机制可以概括如图解 8.6 所示：



图解 8.6 环戊酮与烯烃的光反应机制

烯酮 **34** 首先吸光形成其激发单重态，然后经系间窜跃形成其激发三重态，该激发三重态与烯烃 **35** 作用形成三重态激基复合物 **36**，**36** 进一步反应形成自由基中间体 I，由 I 形成最终产物 **37**。

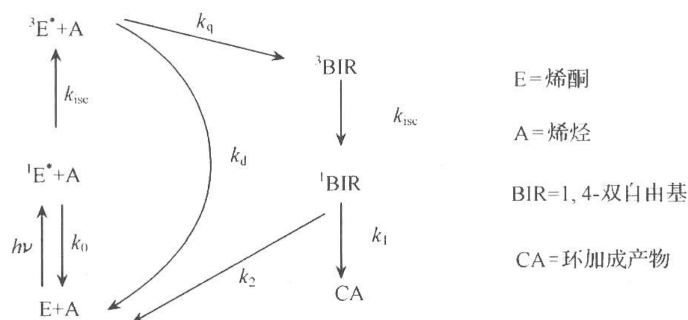
假如烯烃具有不对称结构，如乙氧基乙烯同环戊烯酮之间的反应则可能导致不同的反应中间体自由基，从而获得不同的反应产物，如图解 8.7 所示。



图解 8.7　环戊烯酮与乙氧基乙烯的光环合加成反应

环戊烯酮与乙氧基乙烯反应，在光诱导下经一系列反应，可能形成四个不同的反应中间体双自由基。实验证明，只有 **38** 和 **41** 是实际存在的，而 **39** 和 **40** 则未能检测到。由 **38** 可以得到头对头[2+2]环加成产物 **42**，由 **41** 则得到头对尾环加成产物 **43**。实际上 **42** 和 **43** 仍然存在两种不同的立体异构体。为了证明双自由基中间体的确实存在，用氢化硒(H_2Se)作为捕获剂，可以得到 **44** 至 **47**4 个不同的化合物。

综合以上数据可以得出一个更为完整的机制，即 Bauslaugh-Schster-Weedon 机制(图解 8.8)：

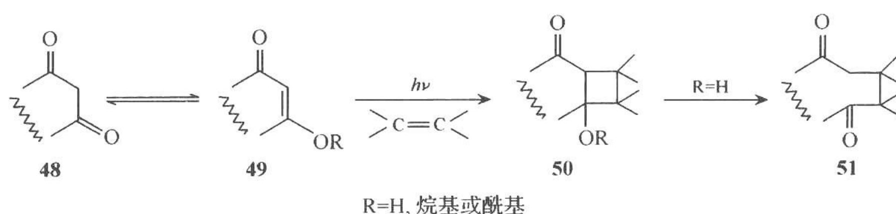


图解 8.8　Bauslaugh-Schuster-Weedon 光环合加成反应机制

图解 8.8 同图解 8.6 的主要区别在于双自由基的电子态，在图解 8.8 中分别为三重态和单重态双自由基，显而易见，只有单重态的双自由基才可能耦合成为环加成产物。

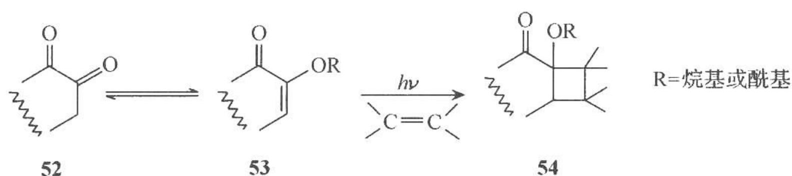
麦耶(de Mayo)反应是另一个 α,β-不饱和环酮与烯烃的反应例子[10]。其反应机制同前面讨论过的环戊烯酮的反应是类似的，也是通过激发三重态及双自由基历程。不同之处在于起始反应物为 1,3 或 1,2-环二酮的烯醇式，如图解 8.9 和图解 8.10 所示。

化合物 **48** 和 **49** 是互变异构体，只有烯醇式可以吸光被激发从而进行光环合加成反应。当 R 为氢时，光反应产物 **50** 可以进一步重排开环形成 1,5-二酮衍生物。当 R 不为氢时，环加成产物是稳定的。



图解 8.9　1,3-二酮与烯烃的光环合加成反应

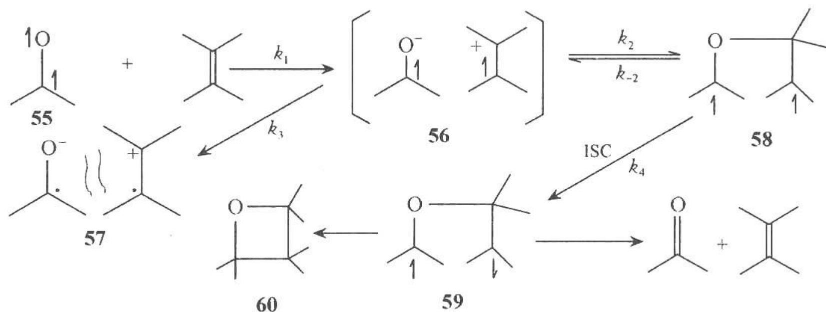
1,2-二酮的光环合加成反应同 1,3-二酮类似，只是取代基的位置不同而已。



图解 8.10　1,2-二酮与烯烃的光环合加成反应

8.2　羰基和硫羰基参与的分步光环合加成反应

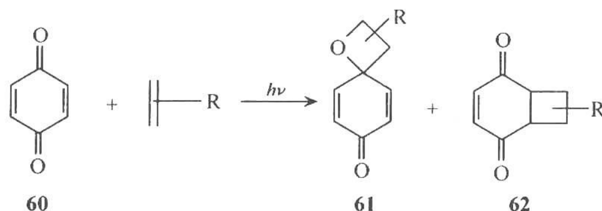
Wilson[11] 和 Creed[12] 已就羰基参与的光环合加成及其反应中间体进行过详细评述。丙酮和四甲基乙烯的光环合加成反应是碳碳双键与碳氧双键反应的一个经典例子(图解 8.11)。



图解 8.11　丙酮和四甲基乙烯的光环合加成反应

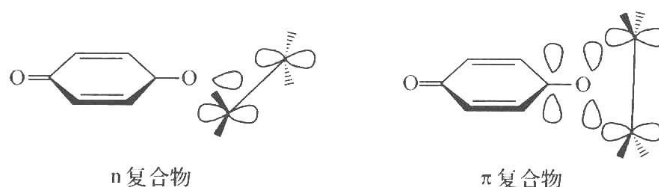
在反应过程中，丙酮的激发三重态 **55** 与四甲基乙烯形成激发复合物 **56**，该中间体在极性溶剂中分解为溶剂分离子对 **57**，在弱极性溶剂中形成了含醚键的三重态双自由基 **58**，再转化为单重态双自由基 **59**，最后经自由基偶联得到环氧丁烷衍生物。

对苯二醌与烯烃的反应可以得到两类产物，即碳氧双键环加成和碳碳双键环加成产物，如图解 8.12 所示。



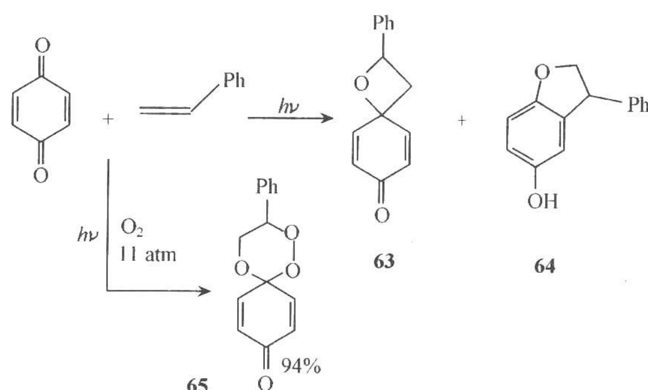
图解 8.12　对苯二醌与烯烃的光环合加成反应

反应产物**61**和**62**分别来源于反应物的(n,π*)激发复合物和(π,π*)激发复合物，从而导致产物的不同异构体(图解 8.13)。



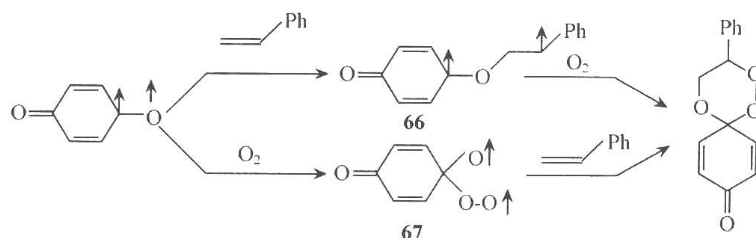
图解 8.13　激发三重态对苯二醌与2-丁烯之间的激基复合物

对苯二醌羰基与苯乙烯的光环合加成反应在不同反应条件下得到不同的光反应产物,如图解 8.14 所示。



图解 8.14　对苯二醌与苯乙烯的光环合加成反应

上述反应在无氧条件下主要得到[2+2]加成产物**63**和[2+3]光加成产物**64**,而在有氧存在的条件下则以94%的产率得到产物**65**,产物**65**的形成可以从双自由基的机制加以解释,如图解 8.15 所示。

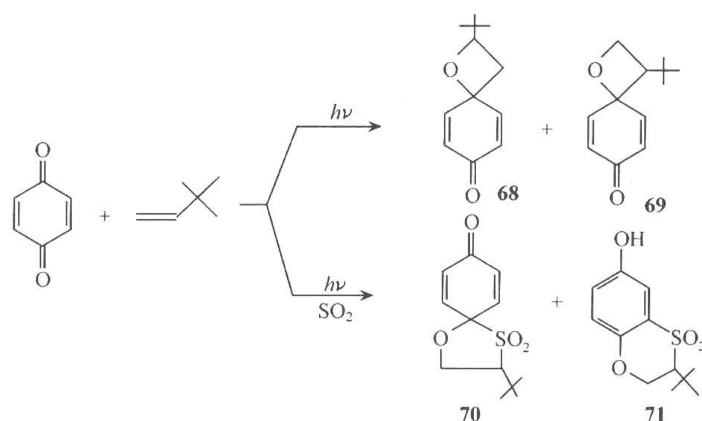


图解 8.15　反应产物 65 的形成机制

产物**65**的形成有上述两种可能的途径,经 ESR 实验对双基中间体检测,结果**65**是由双基**66**形成的。在这里用氧作捕获剂,证实了反应是经 1,4-双基进行的,这就为反应机制的研究提供了证据。

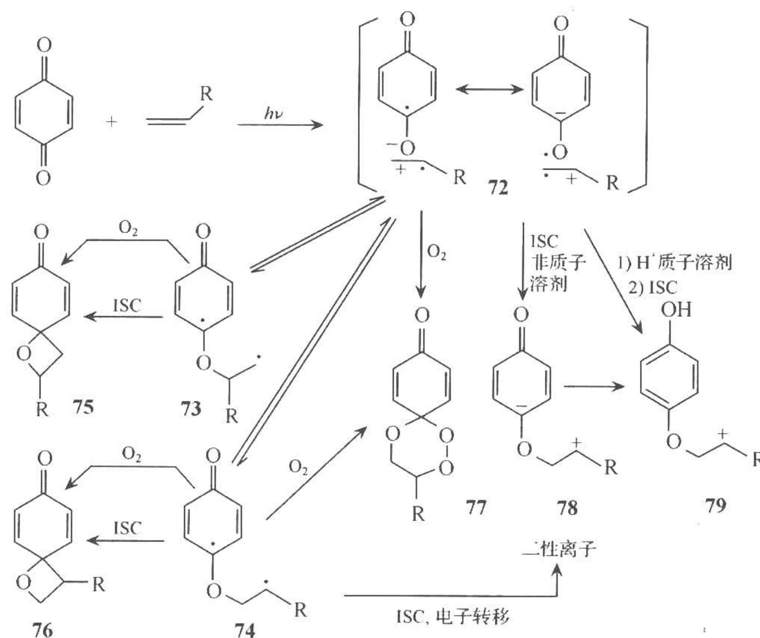
除氧之外,二氧化硫也是经常采用的双自由基捕获剂。例如对苯醌与叔丁基乙烯的反应产物,在图解 8.16 中给出。

在无二氧化硫存在时主要生成产物**68**和**69**,而在有二氧化硫存在时则生成产物**70**和**71**,显然,这也只能从双自由基机制得到解释。首先,二氧化硫捕获 1,4-双基形成产物**70**,**70**进一步重排形成稳定产物**71**。



图解 8.16　对苯二醌与叔丁基乙烯的光反应产物和二氧化硫对反应中间体的捕获

对苯二醌与叔丁基乙烯在氧存在下的光反应机制如图解 8.17 所示。首先经过三重态激发态复合物**72**(自由基离子对),然后形成双自由基**73**和**74**进而形成氧杂环丁烷**75**和**76**以及三氧杂环己烷衍生物**77**。在质子性溶剂中,还可能得到两性离子**78**和自由基正离子**79**,进而形成**76**和其他产物。在生成**75**和**76**的过程中,氧的存在可以促进三重态双基到单重态双基的系间窜跃,然后形成产物。



图解 8.17　对苯二醌与叔丁基乙烯在氧存在下的光反应机制

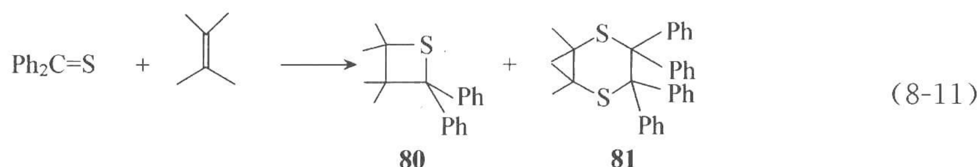
除上述两种捕获剂外,乙酸和二硫化碳也是经常用的双自由基捕获剂。

最后指出一点,几乎所有含羰基化合物的光环合加成反应都是分步进行的。

碳硫双键与碳碳双键的反应相对来说研究的比较少。现以二苯硫酮的反应为例,简单介绍这类反应。

(1) 二苯硫酮与四甲基乙烯的反应:反应的产物与反应激发态的特性密切相关,假定反应的激发态是 $T_1(n,\pi^*)$,则得到上述两个产物**80**和**81**。其反应过程是经过 1,4-双自由基中间体**82**,该中间体直接关环即得到硫杂环丁烷**80**衍生物,假若反应中间体 1,4-双

自由基为另一分子的二苯硫酮所捕获，则得到 1,4-二硫杂环己烷衍生物 **81**。

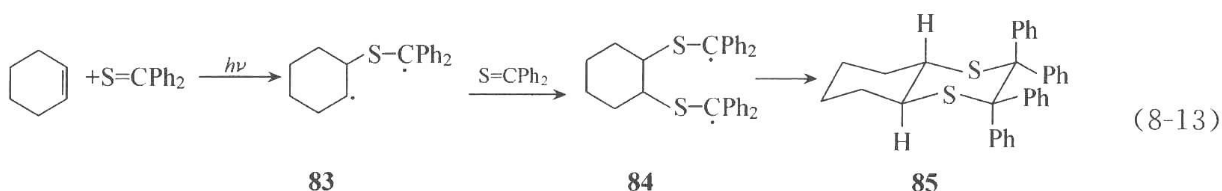


(8-11)



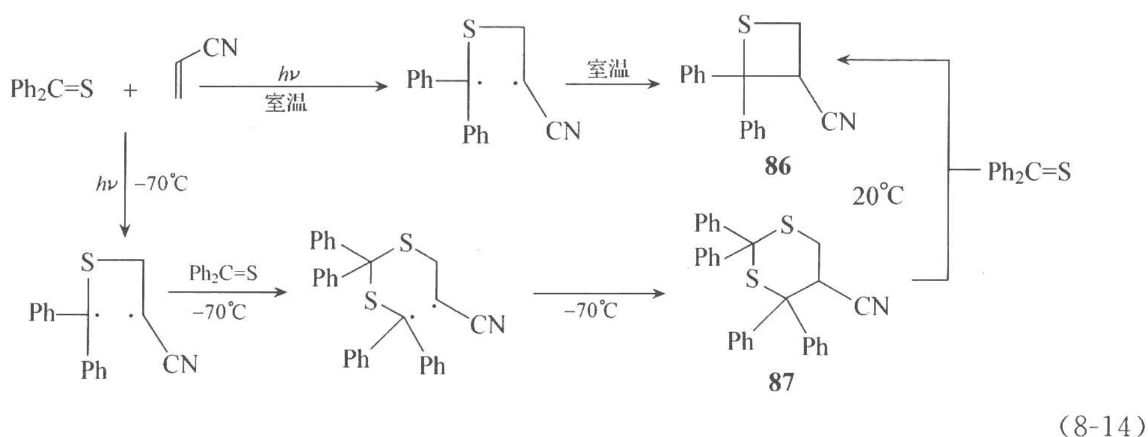
(8-12)

(2) 二苯硫酮与环己烯的光环合加成：二苯硫酮与环己烯经光反应以 94% 的产率得到 1,4-二硫杂环己烷衍生物 **85**，其反应机制也是经过 1,4-双自由基 **83** 和 1,6-双自由基 **84** 反应中间体进行的。



(8-13)

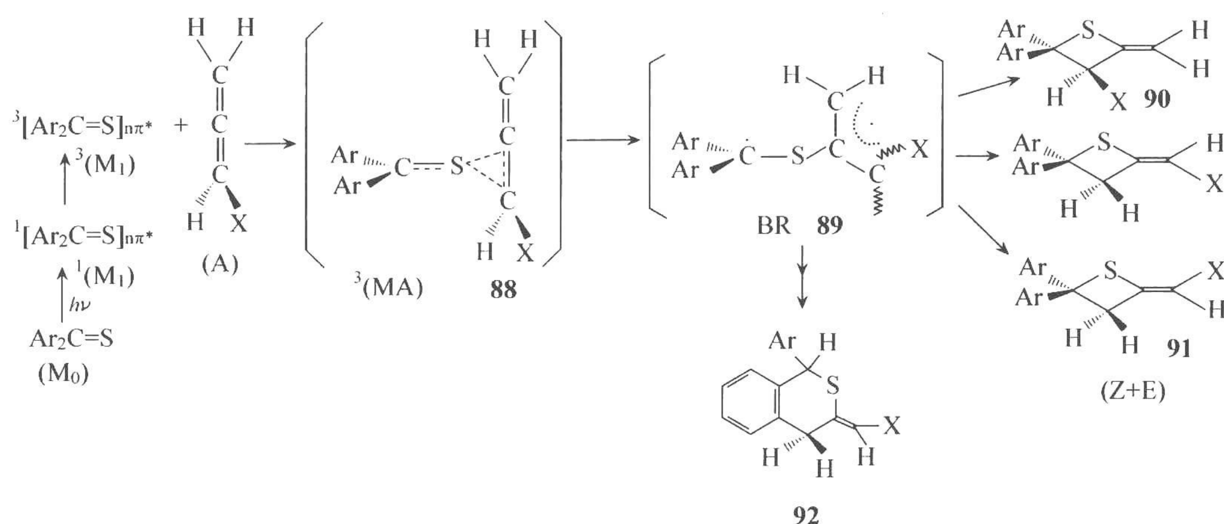
(3) 二苯硫酮与丙烯腈的光环合加成：二苯硫酮与带有吸电子基的丙烯腈进行光反应时，反应中间体 1,4-双自由基在室温下只能得到硫杂环丁烷衍生物 **86**，在低温下(−70℃)，二者进行反应则得到 1,3-二硫环己烷衍生物 **87**，该化合物加热到室温则消除一个二苯硫酮形成硫杂环丁烷衍生物。



(8-14)

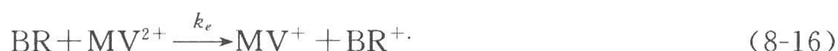
反应是通过 1,4-双基中间体进行的，在室温该中间体直接关环得到硫杂环丁烷衍生物 **86**，在低温下 1,4-双基被捕获剂二苯硫酮所捕获，生成 1,3-二硫杂环己烷衍生物。

Varma 等[13]用激光闪光光解方法研究了芳香硫酮与丙二烯衍生物的反应，研究结果指出，反应是在激发三重态进行的。其反应过程概括如下：



(8-15)

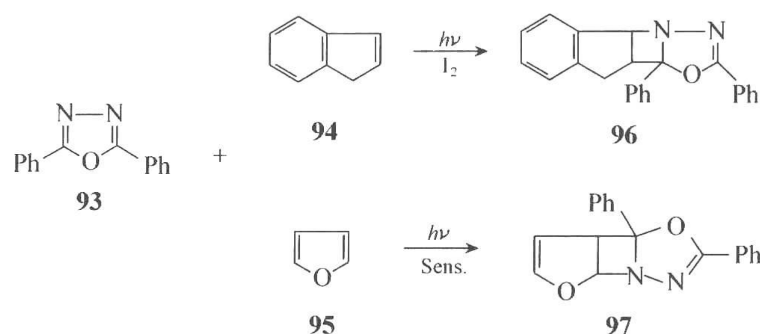
反应物二芳基硫酮受光激发后，首先形成激发单重态^1(n,π*)，然后经系间窜跃(ISC)形成三重态^3(n,π*)，反应中间体为三重态 n-π 复合物 MA**88** 和双自由基 BR**89**，BR 可共振为两种形式的 1,4-双自由基，直接关环得[2＋2]产物 **90** 和 **91**，化合物 **91** 又具有 Z 式和 E 式两种异构体。化合物 **92** 是 BR 最靠近芳基碳自由基重排后的关环产物，表面上为[2＋4]产物。反应中所形成的 1,4-双自由基可以被甲基紫晶 MV^{2+} 所捕获，形成甲基紫晶正离子 MV^+，MV^+ 与 MV^{2+} 相比，有其特征吸收光谱，通过闪光光解方法，可以进行检测。



$$BR + MV^{2+} \xrightarrow{k_e} MV^+ + BR^{+\cdot} \quad (8\text{-}16)$$

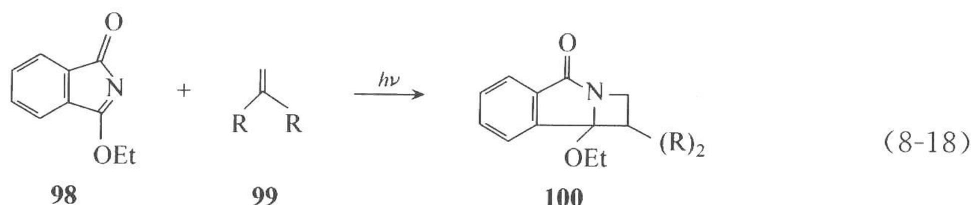
8.3 含碳氮双键化合物的分步光环合加成反应

第一个分子间碳氮双键与碳碳双键的[2＋2]光环合加成反应是在 1968 年由 Tsuge 等[14,15]报道的 2,5-二苯基-1,3,4-氧二氮唑 **93** 与茚 **94** 的光环合加成反应；随后又报道了和呋喃 **95** 的光环合加成反应。前者在碘存在下主要产物为 **96**，而直接光照则得不到[2＋2]的光环合加成产物。与此相反，在碘存在下与呋喃的反应产物不是[2＋2]的光环合加成产物，而只有在三重态敏化剂存在下才能得到 **97**。

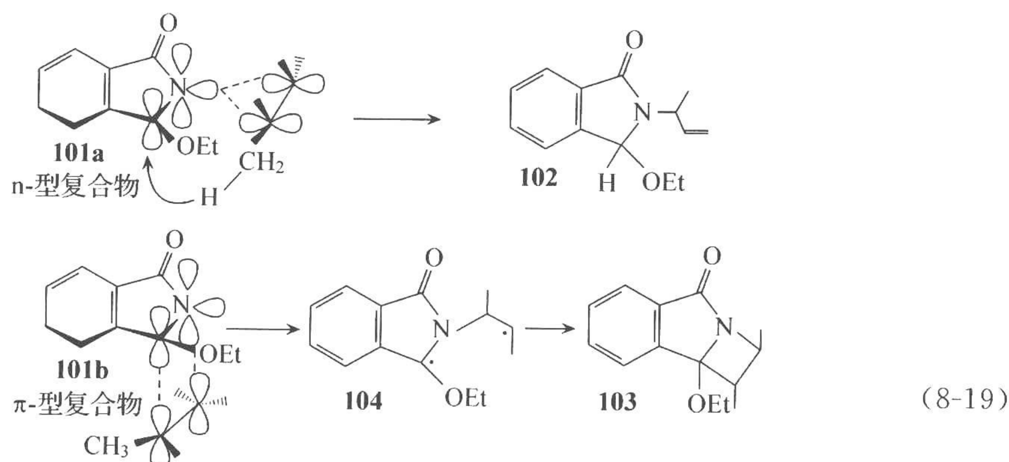


(8-17)

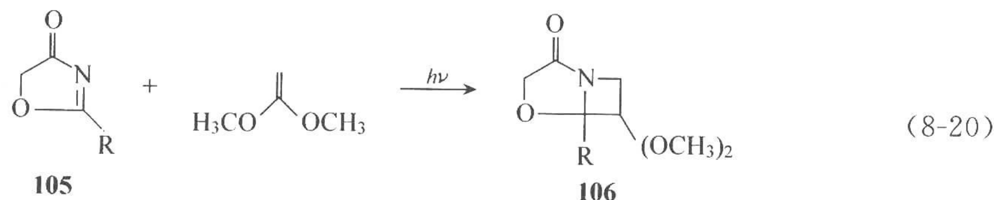
Koch 等[16~23]报道了 3-乙氧基异吲哚酮 **98** 与烯烃的光环合加成反应。光照 **98** 和 1,1-二甲氧基乙烯 **99** 可得到区域选择性的加成产物 **100**。



当烯烃为环己烯或呋喃时也可与 **98** 反应得到类似的环加成产物；但与缺电子烯烃（如反式丁烯二腈）则不能进行光环合加成反应；如果是与 2-丁烯、四甲基乙烯，特别是与异丙烯反应时，主要是烯加成反应产物，而不是光环合加成产物。他们认为烯加成反应是经过三重态激基复合物到产物，中间存在一个长寿命的中间体。为了进一步弄清该反应的机制，他们通过二特丁基氧胺淬灭烯烃与 **98** 的光环合加成反应，提出可能存在两种三重态激基复合物的类型，即 n 型 **101a** 和 π 型 **101b** 复合物；n 型与烯烃只能进行烯加成反应，而 π 型既可进行烯加成反应又能进行光环合加成反应，分别得到反应产物 **102** 和 **103**，而 **103** 是经过 1,4-双自由基（104）形成的，反应机制如下式所示：



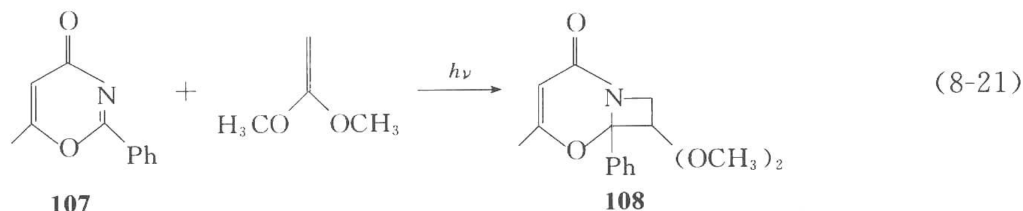
Koch 等发现 2 位取代的噁唑啉酮 **105** 也能与烯烃进行碳氮双键与碳碳双键的[2+2]光环合加成反应，得到反应产物 **106**，具有很高的区域选择性，但这个反应与结构有很大关系。



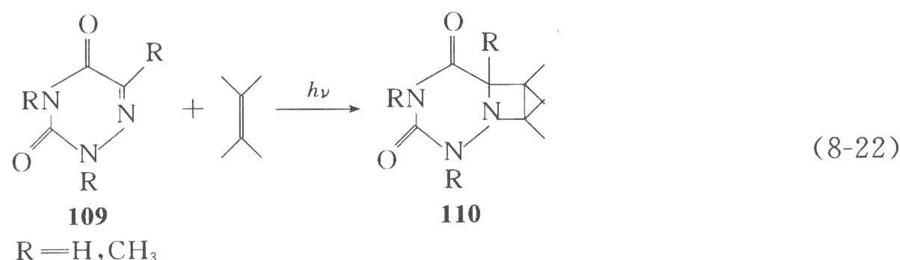
R 分别为：a，苯基；b，乙氧基；c，对甲氧苯基；d，间甲氧苯基；e，间三氟甲基苯基

105b 只能进行 α 裂解反应，**105c** 和 **105d** 只能进行光环合加成反应，而 **105a** 和 **105e** 既能进行 α 裂解反应又能进行光环合加成反应。他们认为当$^3(\pi,\pi^*)$激发态的能量低于$^3(n,\pi^*)$激发态时则进行光环合加成反应，反之，当$^3(n,\pi^*)$处于较低能态时，则不发生光环合加成反应。

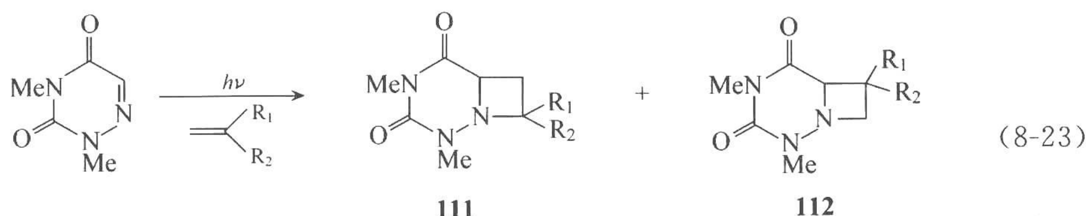
Koch 等还报道了 5-甲基-2-苯基-1,3-噁嗪-4-酮 **107** 与 1,1-二甲氧基乙烯的光环合加成反应，得到[2+2]光环合加成产物 **108**。



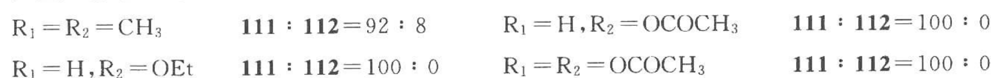
碳氮双键与碳碳双键的分子间[2+2]光环合加成的另一活跃领域是氮杂嘧啶碱及其衍生物同烯烃的光环合加成，最早是在 20 世纪 70 年代初由 Swenton[24~27] 等开展了丙酮敏化的氮杂嘧啶碱 **109** 及其衍生物同烯烃的光环合加成反应的研究，得到了反应产物 **110**。



他们还讨论了允许碳氮双键进行面对面加成的结构特点，认为将碳氮双键放入一个六元环内加以固定，可把由于键的旋转和氮的翻转所造成的失活降低到最低限度；但这种情况对光环合加成是不利的，正如试图用缺少羰基的环状亚胺进行[2+2]光环合加成不能成功一样，他们提出，要使碳氮双键与碳碳双键进行光环合加成，使之与缺电子基共轭看来是必要的。该反应具有较好的区域选择性。以 1,3-二甲基-6-氮杂脲嘧啶同取代烯烃类在丙酮中的反应为例，结果如下：

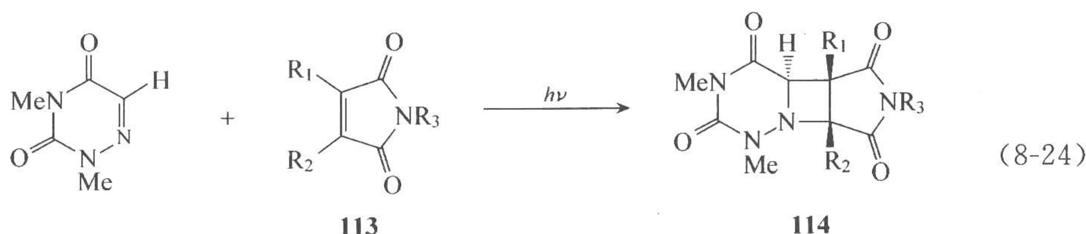


反应产物与取代基之间的关系如下：



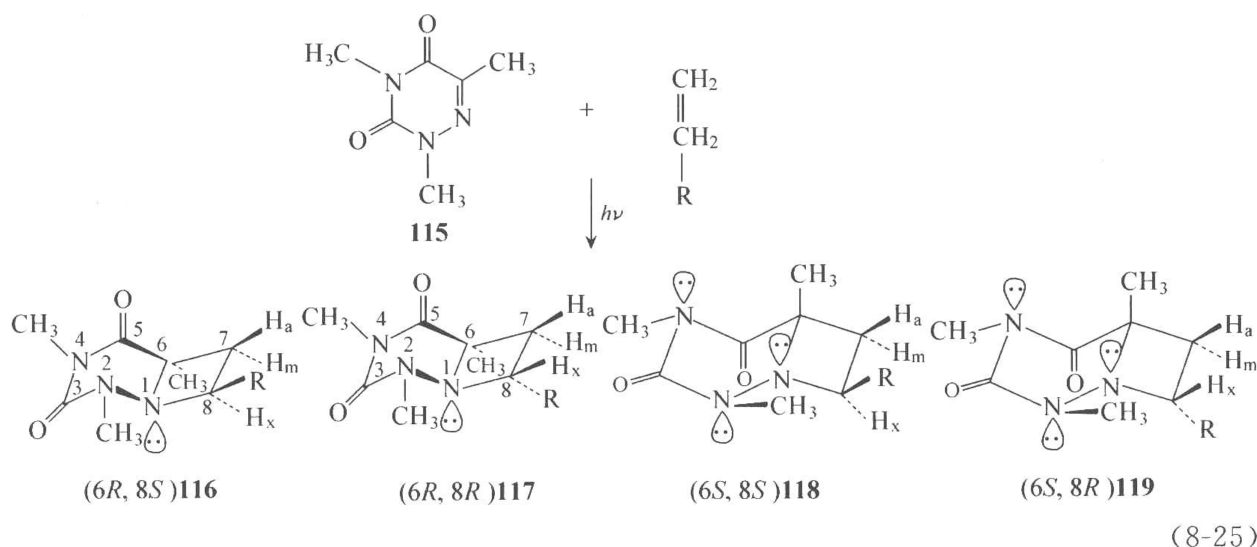
$R_1=R_2=CH_3$	**111**∶**112**=92∶8	$R_1=H, R_2=OCOCH_3$	**111**∶**112**=100∶0
$R_1=H, R_2=OEt$	**111**∶**112**=100∶0	$R_1=R_2=OCOCH_3$	**111**∶**112**=100∶0

1980 年，Wamhoff[28] 报道了 1,3-二甲基氮杂脲嘧啶与取代马来酰亚胺 **113** 的光环合加成反应，得反应产物 **114**。



从 20 世纪 80 年代开始，樊美公等[29~37] 对 1,3-二甲基-6-氮杂胸腺嘧啶（DMAT,

115)同烯烃的光环合加成反应进行了较深入的研究。电子光谱结果表明，其激发态描述为$^3(n,\pi^*)$和$^3(\pi,\pi^*)$的混合态更为合理，敏化及淬灭实验证明光环合加成反应是以三重态进行的；当其与拉电子取代烯烃反应时具有很高的区域选择性，分离出了差向异构体，并由 X 射线方法测定了晶体结构，确定了手性碳的绝对结构，分别获得反应产物 **116** 至 **119**。

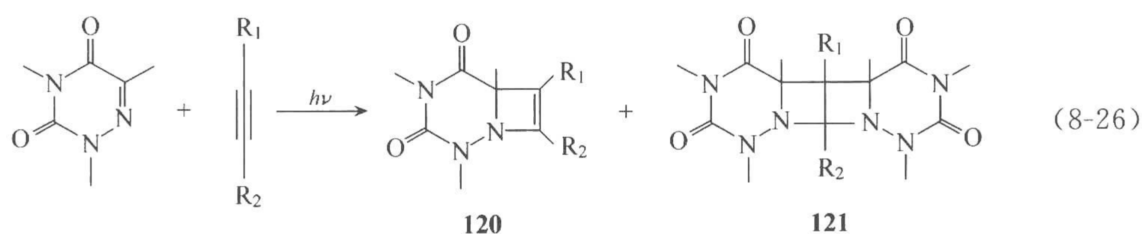


(6*R*, 8*S*)**116**　(6*R*, 8*R*)**117**　(6*S*, 8*S*)**118**　(6*S*, 8*R*)**119**

(8-25)

基于以上光物理、产物结构分析以及量化计算，确证反应是经过三重态、三重态激基复合物及双自由基为主要中间体的反应机制。

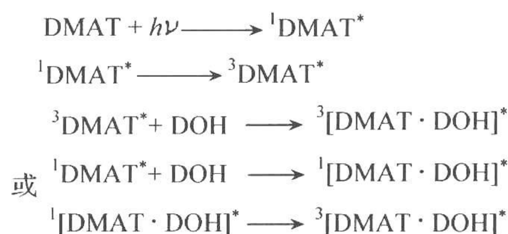
碳氮双键与碳碳三键的光环合加成反应，分别得到[2+2]双分子 **120** 和[2+2+2]三分子 **121** 加成产物。

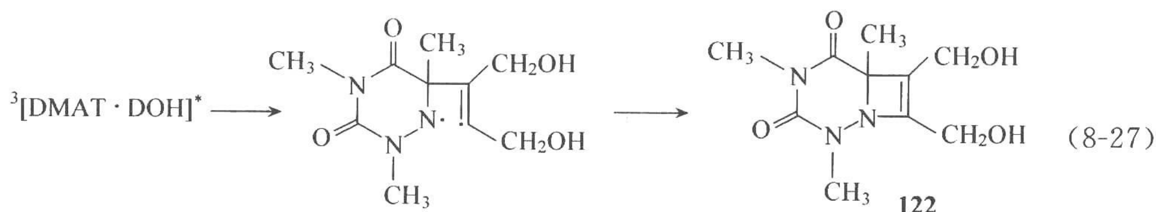


(8-26)

通过对 **115** 与 2-丁炔二醇(DOH)、2-丁炔二醇二甲醚(DOM)反应的动力学及荧光淬灭的研究，得出两个稍有差异的历程，但最终产物的结构类似，区别在于当 **115** 与 DOH 反应时，**115** 先被激发，再与 DOH 形成激发复合物；而与 DOM 反应时，先与 DOM 形成基态复合物，再被光激发形成激基复合物。

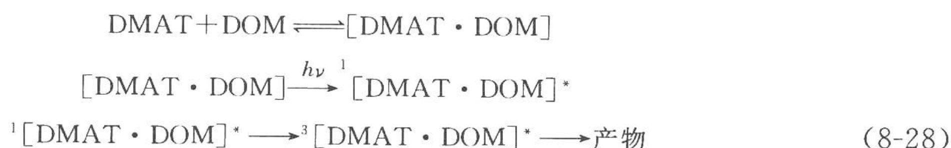
(1) DMAT 与 DOH 的光环合加成反应机制：





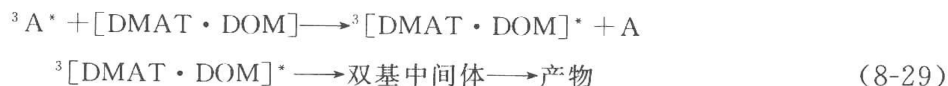
反应首先由 DMAT 被光激发生成激发单重态^{1}DMAT*，该^{1}DMAT* 可以经两种途径得到三重态激发复合物^3[DMAT · DOH]*，其一，^{1}DMAT* 通过系间窜跃得到^{3}DMAT*，进而与 DOH 作用生成激发三重态复合物（triplet exciplex）。其二，^{1}DMAT* 直接与 DOH 作用，得到单重态的激发复合物，该单重态的激发复合物经系间窜跃生成三重态的激发复合物^3[DMAT · DOH]*，该三重态激发复合物进一步反应得到双基中间体进而自由基偶联得到产物 **122**。

（2）DMAT 与 DOM 的光环合加成反应机制：

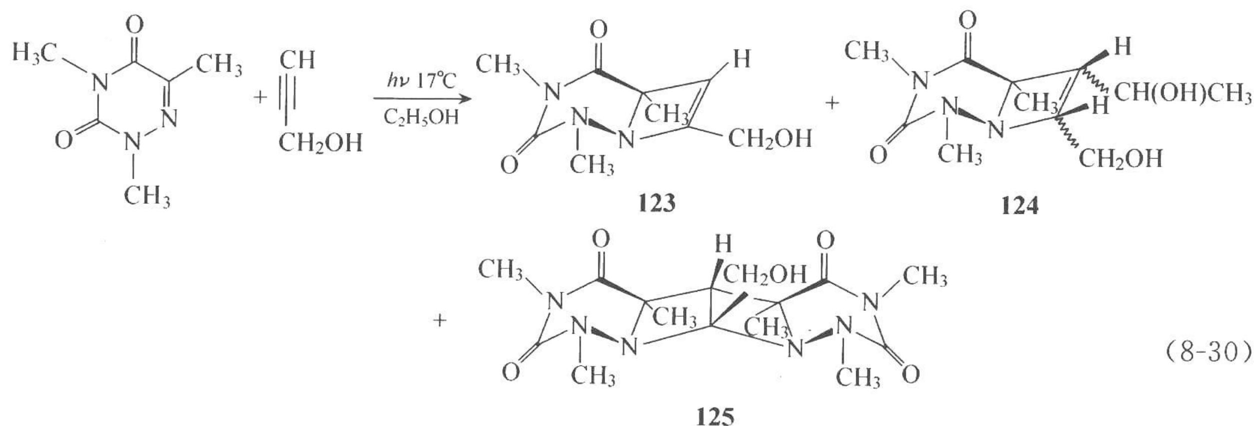


两个反应的机制之所以有区别，是由于 2-丁炔中取代基的电子效应不同引起的。甲氧基是较强的给电子基，从而导致 DOM 同 DMAT 在基态即有相互作用，首先生成基态复合物[DMAT · DOM]，经光照后得到激发单重态复合物^1[DMAT · DOM]*，再经系间窜跃生成三重态复合物^3[DMAT · DOM]*，最后经双基中间体得到产物。

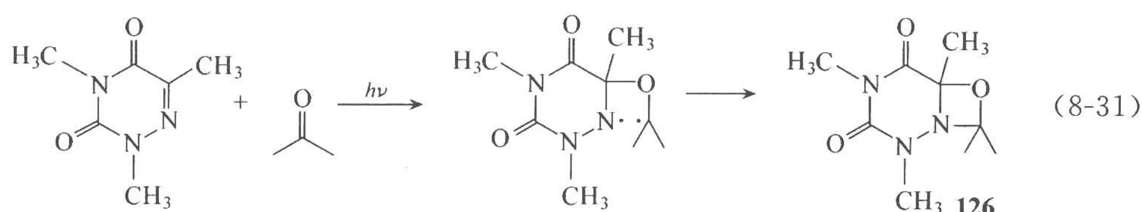
该反应也可以通过三重态敏化的途径加以实现，其过程如下：



DMAT 与丙炔醇反应的初级产物是一个含有张力环的氮杂环丁烯衍生物，它可以进一步发生反应，在乙醇溶液中可以和乙醇进行加成，也可以和另一分子的 DMAT 加成，理论上应得 3 个产物 **123**、**124** 和 **125**。实验证明 **124** 和 **125** 比 **123** 稳定得多，容易得到。

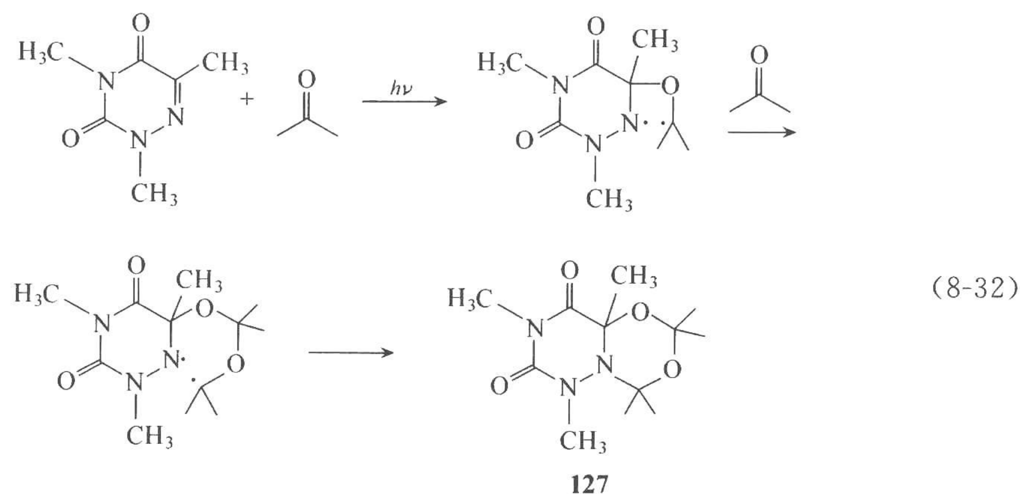


碳氮双键与碳氧双键的光环合加成反应是一类鲜为人知的反应。樊美公研究组所进行的 DMAT 与丙酮的光环合加成反应则首次实现了 C ═N 与 C ═O 的环加成，分离得到产物 **126**。



(8-31)

除了产物 **126** 之外，1，3-二甲基-6-氮杂胸腺嘧啶还可以与两分子丙酮进行光环合加成反应，得到[2+2+2]的一氮二氧杂环己烷类衍生物 **127**。



(8-32)

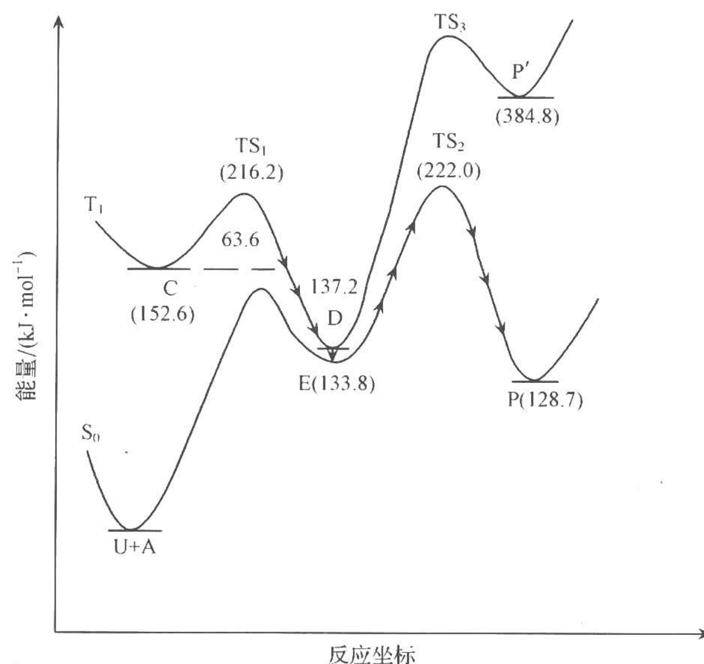
付孝愿等[38]曾对 6-氮杂脲嘧啶(U)与丙酮(A)的光环合加成反应进行了量化计算，得出以下结论：反应是通过激发三重态进行的；反应的第一中间体是三重态激发复合物(C)；由三重态激发复合物形成激发态的双自由基作为第二中间体(D)；由激发三重态双基衰减为基态双基作为第三中间体(E)，激发态和基态双基之间的能差很小，只有 3.4kJ・mol^{-1}，互相转变非常容易；最后由基态双基关环形成产物(P)。经过优化计算的反应势能面见图解 8.18 和表 8.1。

表 8.1　AMI 方法计算结果

组　分	结　构	原子组 876 和 761 之间的二面角
激发复合物(C)	3.004Å；3.901Å	18°
中间体 E(S_0)	1.4383Å；2.9393Å	60.54°
中间体 D(T_1)	1.4304Å；2.8929Å	57.04°

续表

组　分	结　构	原子组 876 和 761 之间的二面角
产物 $P(S_0)$	O, H, N, O, HN, N, O, 1.5354Å, 1.4734Å, CH_3, CH_3	S_0 3.93° T_1 4.87°



图解 8.18　6-氮杂脲嘧啶与丙酮光环合加成反应的势能面

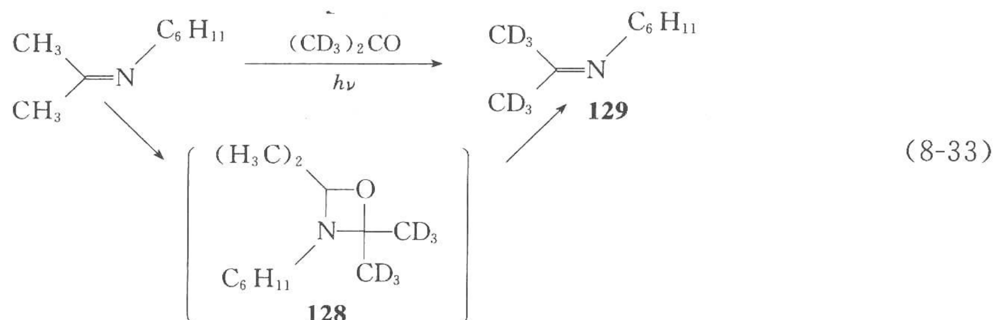
S_0：基态势能面；T_1 激发三重态势能面；C：U 和 A 的激发三重态复合物；TS_1，TS_2 和 TS_3 分别为 U 和 A 反应的第一、第二和第三过渡态；D：激发三重态反应中间体；E：基态反应中间体；P：最终光环合加成反应产物；P′为光环合加成产物的激发三重态；括号内为相应组合的能量

用 AMI 方法计算得到的中间体结构、相应的键长和二组原子(876 和 761)之间的二面角见表 8.1。

从反应坐标可以看出，U 受激发之后与丙酮作用生成三重态激基复合物(C)，其结构如表 8.1 中所示。(C)克服一个较小的能垒经 $TS_1(T_1)$ 到达中间体 $D(T_1)$，在 $D(T_1)$ 中已形成一个 C—O 键，并产生双基。其中一个电子定域于丙酮的羰基碳原子上，另一电子则由 U 中两个相邻的氮原子所共享，此后若继续沿 T_1 势能面进行反应，则要克服一个很高的能垒达到 $TS_3(T_1)$，这在能量上是非常不利的，因而反应中间体弛豫到反应中间体的基态 $E(S_0)$，在丙酮组分中的碳-氧键长明显大于正常的 C═O 。在 D 和 E 中，C_6 和氧已成键。最后该中间体 $E(S_0)$ 再克服一较小能垒 $TS_2(S_0)$ 得到最终产物 $P(S_0)$，其中平面 876 与平面 761 两面夹角仅为 3.93°，基本上接近平面结构。

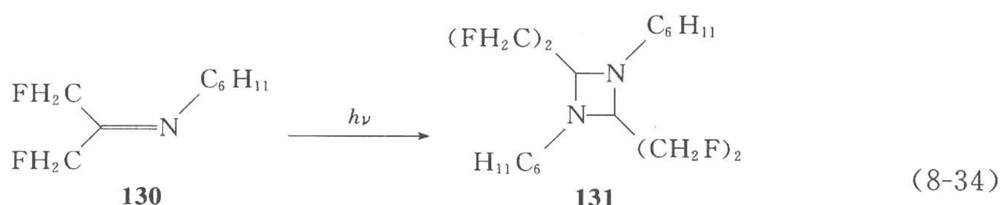
这些结果进一步证明了樊美公等从光化学和光物理实验结果推出的反应机制是正确的。

关于碳氮双键与碳氧双键的光环合加成反应，早在 1982 年 P. Margaretha[39] 解释以下反应时，提出该反应先经历一个不稳定的氧氮杂环丁烷 **128**，然后分解生成氘代异丙叉基亚胺 **129**。



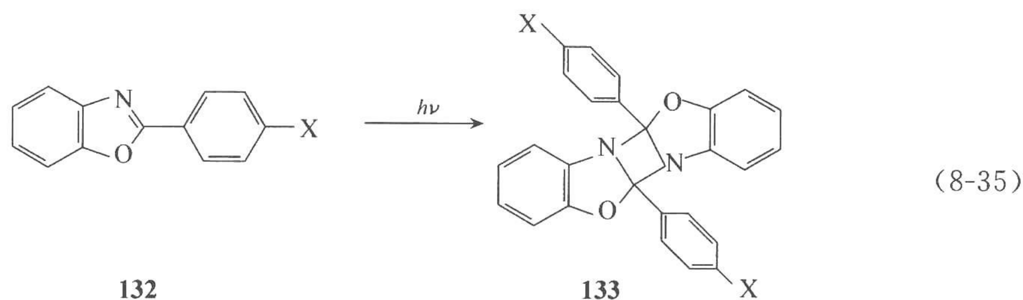
(8-33)

第一个被肯定的碳氮双键光二聚反应是 1982 年 P. Margaretha 报道的亚胺类化合物 **130** 的光二聚反应。该反应之所以能够发生，可归结为氟原子的引入，导致碳氮双键活化的结果。



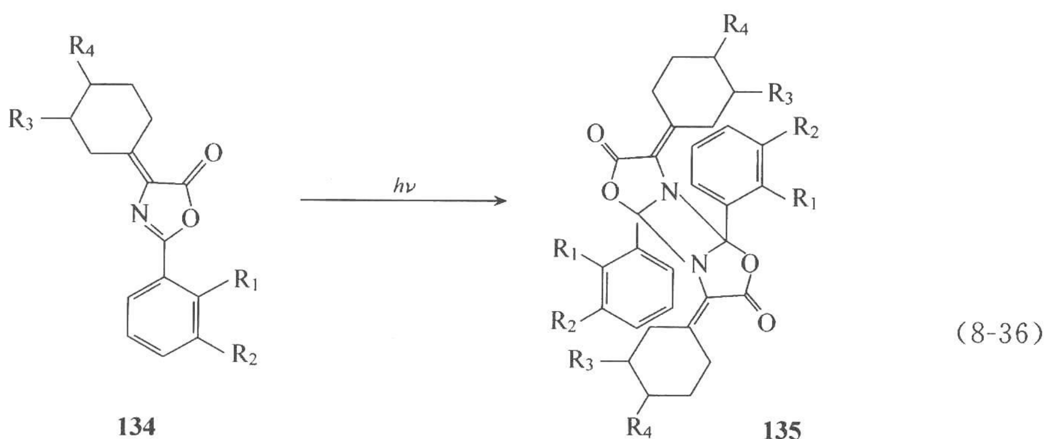
(8-34)

Paillous 等[40~43]用了特殊方法及浓的反应液进行光照，得到了苯并噁唑类化合物 **132** 的光反应产物，光环合二聚产物 **133**；X 射线实验结果表明 **133** 具有中心对称；他们还通过敏化、淬灭以及同位素效应实验证明反应是从单重态进行的；荧光光谱研究表明反应存在一个激基复合物中间体。



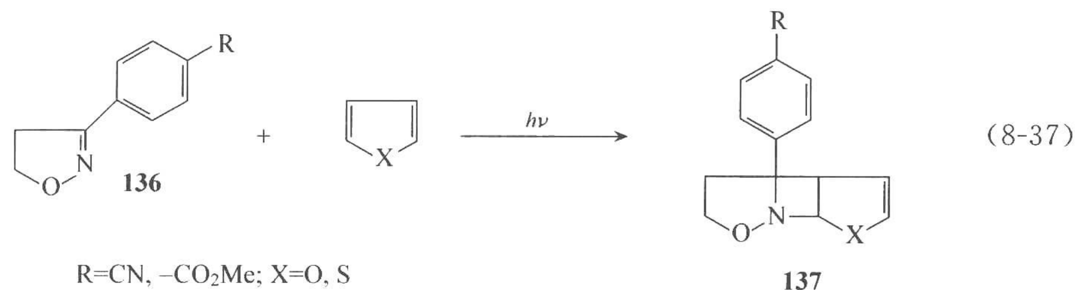
(8-35)

Lawrez 等[44]在固相中光照 4-环烷叉基-5(4H)-噁唑酮类化合物 **134**，也得到了碳氮双键的光环合二聚产物 **135**，**135** 具有镜面或中心对称性。该反应是否也有一个激基复合物中间体，尚待进一步研究证明。



(8-36)

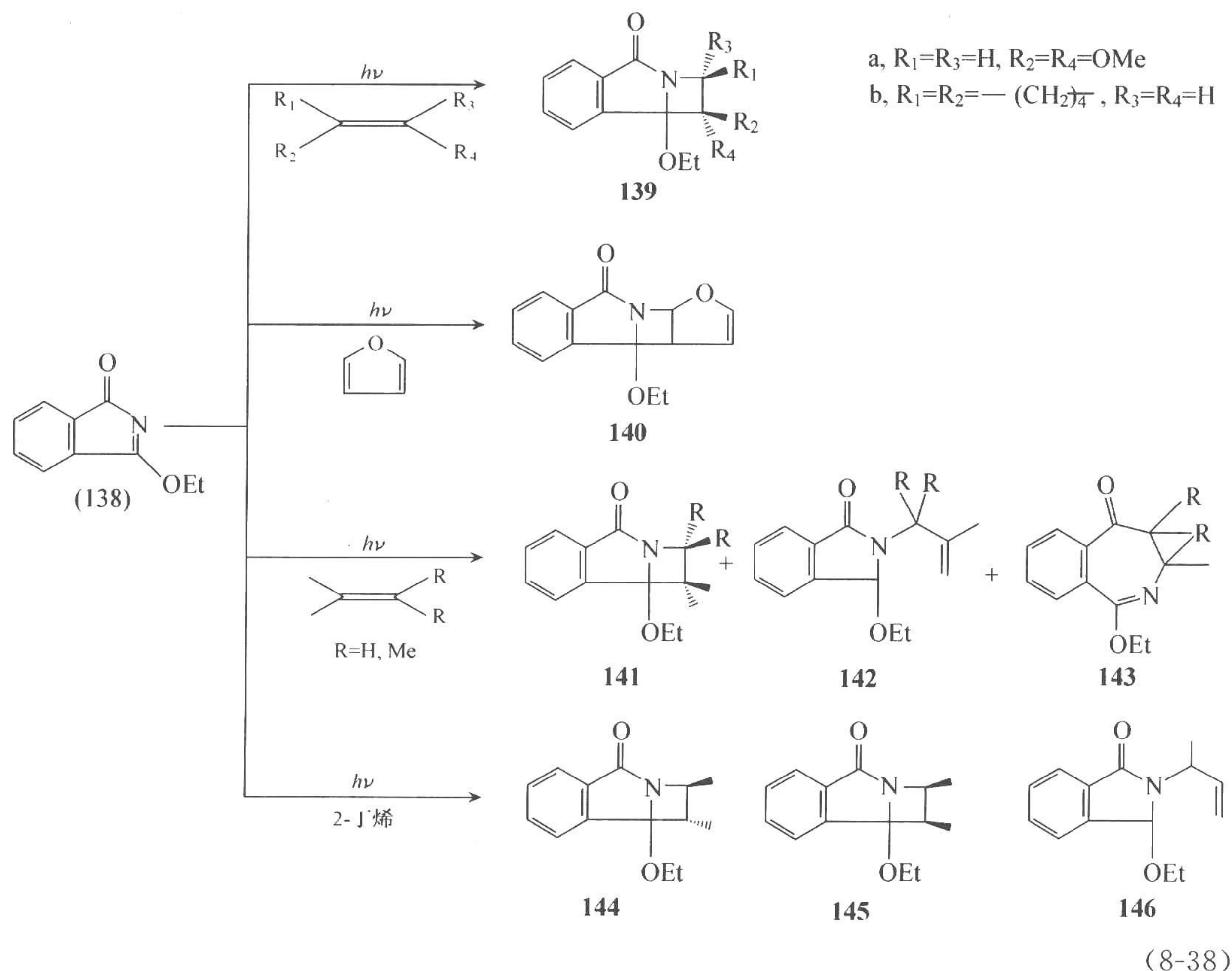
Kumagai 等[45~47]报道了 3-芳基-2-异噁唑啉 **136** 与苯、呋喃、噻吩和茚的光环合加成反应，并通过淬灭实验说明反应经过一个单重态激发复合物中间体，然后生成环加成产物 **137**。以呋喃和噻吩为例，反应式如下：



(8-37)

这个反应对取代基有特殊要求，必须是拉电子取代基，当 R 为氰基、羧甲酯基时可以得到环加成产物；当 R 为甲氧基或氢时，却未检测到环加成产物。

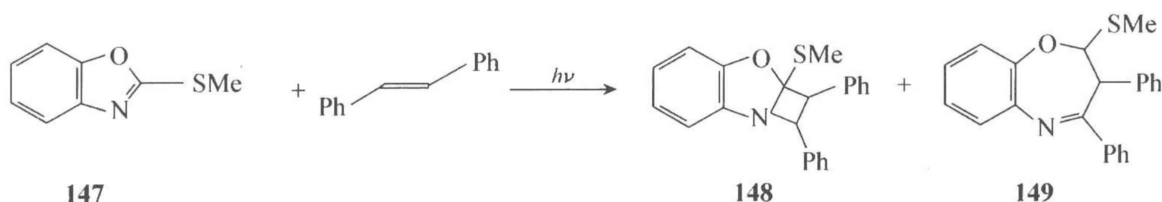
3-乙氧基异吲哚酮 **138** 可以同各类不同的 C ═C 双键既可以进行[2+2]光环合加成反应，也可以进行烯键加成和扩环反应生成产物 **139** 至 **146**[48]。反应是通过激发三重态进行的。该反应要求 C ═C 双键应同给电子基团相连。当引入拉电子基团时，则没有光环合加成反应进行。



(8-38)

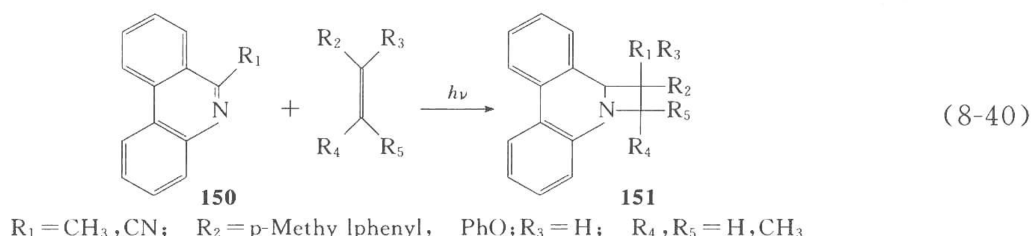
2-甲巯基苯并噻唑 **147** 与二苯乙烯之间的光反应既有[2+2]环加成产物 **148**，又有扩

环产物 **149**[49]。



(8-39)

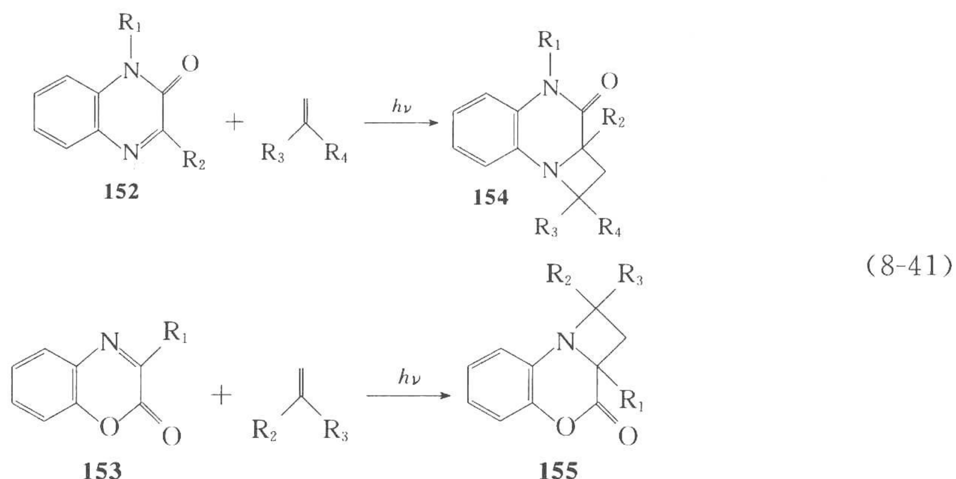
6-取代氮杂菲(150)也可提供碳氮双键与富电子烯烃进行反应，获得产物(151)。Futamura[50]等证明反应经过$^1(\pi,\pi^*)$态和激发复合物中间体。



(8-40)

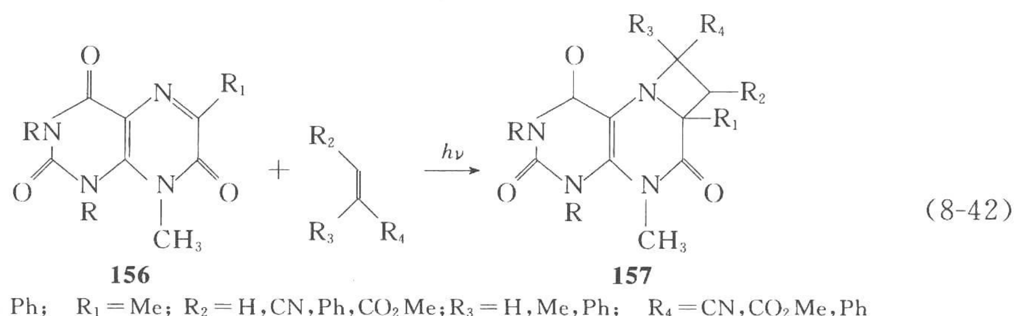
$R_1=CH_3,CN$; R_2=p-Methy lphenyl, PhO; $R_3=H$; $R_4,R_5=H,CH_3$

Nishio 等[51,52]对喹喔啉酮 **152** 和苯并噁嗪酮 **153** 与缺电子烯烃和芳基烯烃的光环合加成做了较多的研究，得到了区域选择性很好的环加成产物；无立体选择性暗示该反应存在一个 1,4-双自由基中间体；通过淬灭实验证明了反应是经过三重态进行的，分离得到了相应的[2+2]光环合加成产物 **154** 和 **155**。



(8-41)

Nishio 等[53]还报道了蝶啶三酮 **156** 与富电子和缺电子烯烃的光环合加成反应，得到产物 **157**。

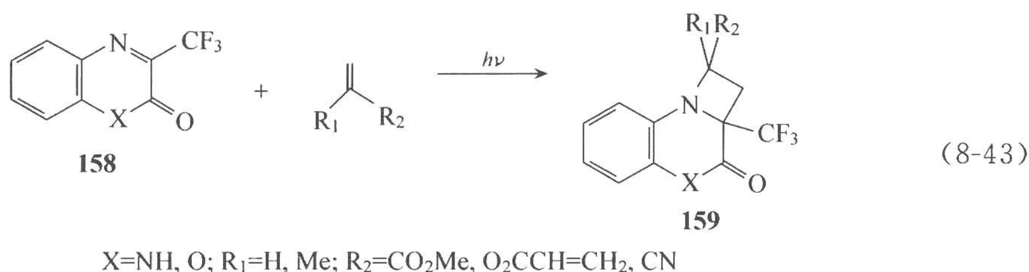


(8-42)

R=Me, Ph; R_1=Me; R_2=H,CN,Ph,CO_2Me; R_3=H,Me,Ph; R_4=CN,CO_2Me,Ph

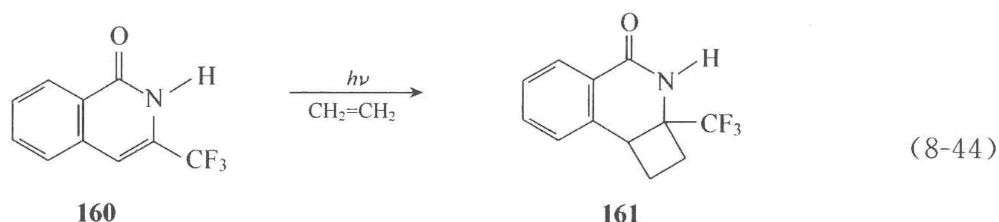
Kaneko 等[54,55]也成功地将 3-三氟甲基喹喔啉-2-酮(**158**, X=NH)和苯并噁嗪-2-酮

(**158**，X＝O)与富电子和缺电子烯烃以及烯酮进行了光环合加成，得产物 **159**。



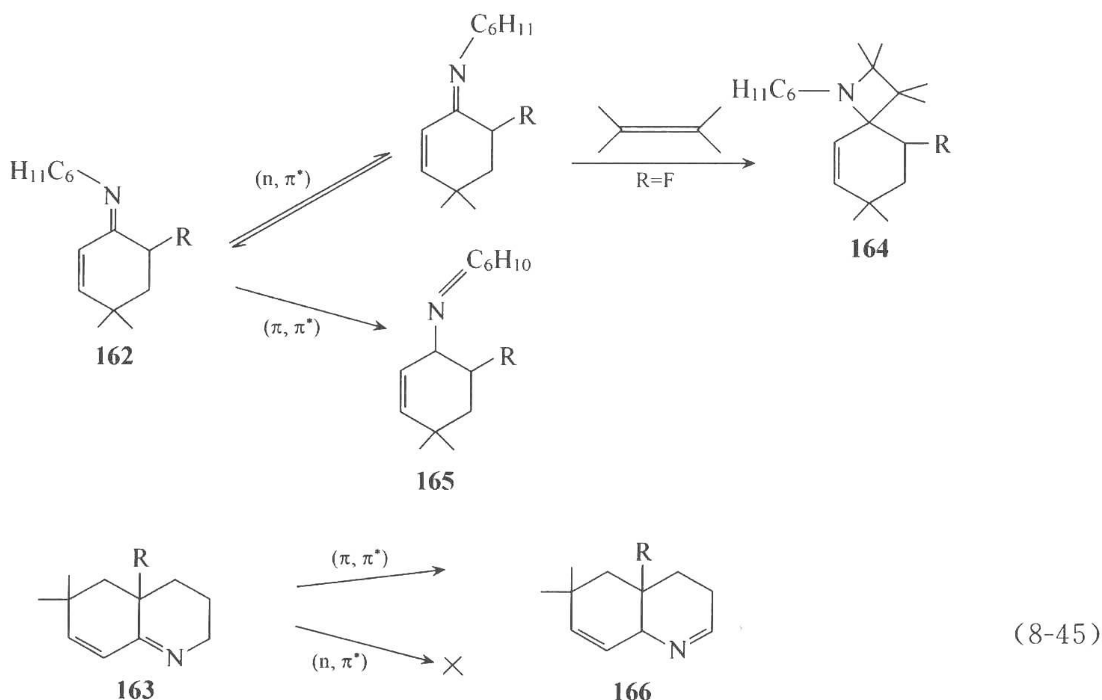
(8-43)

3-三氟甲基-1(2H)-异喹啉酮(160)与乙烯反应得到了相应的[2＋2]光环合加成产物 **161**。反应能否进行决定于 3-位取代基的性质，当 3-位是氢或氯时，则没有环加成反应产生。



(8-44)

Margaretha[56]进行了一个很有意义的研究，碳氮双键分别来自非环形亚胺 **162** 和环型亚胺(但无拉电子基团共轭)**163**，其相同点是二者都为 α,β-不饱和亚胺。当光照发生 n→π^* 跃迁，形成^3(n，π^*)时，**162** 能发生顺反异构化反应；有烯烃存在时，只有氟取代的才能得到环加成产物 **164**；而当光照发生 π→π^* 跃迁，形成^3(π，π^*)时，**162** 和 **163** 都发生双键重排反应，得产物 **165** 和 **166**。



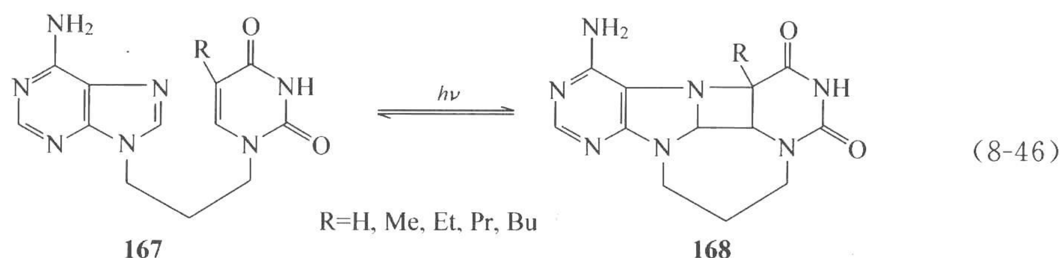
(8-45)

以上实验说明，与碳氮双键相连的基团可通过诱导效应(如氟原子)来增强碳氮双键与碳碳双键进行[2＋2]光环合加成反应的活性，不一定要与之共轭。这与 Swenton 的观点不尽相同。然而 **163** 不能进行环加成反应却验证了 Swenton 的看法，即将碳氮双键固

定在六元环内而又无拉电子基团与其共轭时对环加成反应不利。

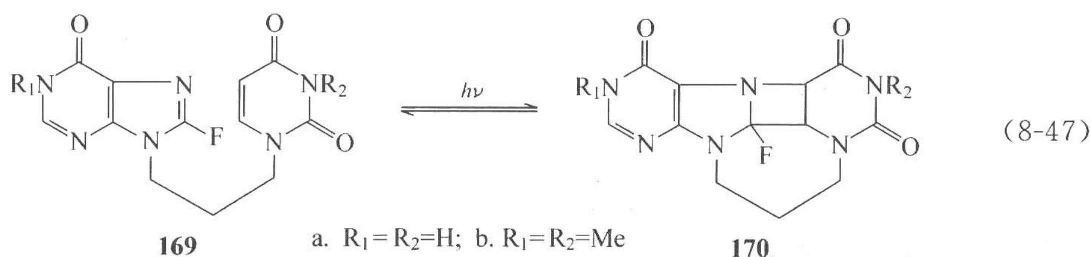
从以上实验可以看出，碳氮双键与碳碳双键的光环合加成反应具有较好的区域选择性。Fabian 等[57]对这一现象进行了量化计算，得出了与实验完全一致的结论。

与分子间碳氮双键和碳碳双键的[2+2]光环合加成反应相比，其分子内光环合加成更少。第一个报道这种反应的是 Paszyc 等[57]。嘧啶碱-腺嘌呤二核苷酸类似物 **167** 光照时生成分子内光环合加成产物 **168**，在吸光度下降 20%以后形成一光稳态(λ=263nm)。



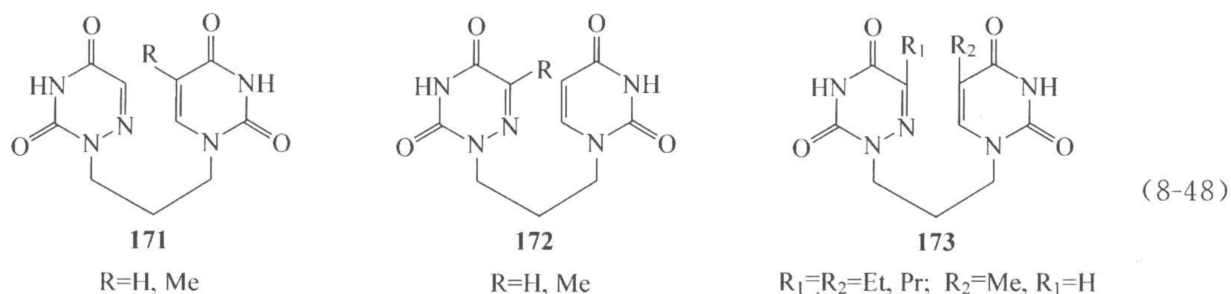
(8-46)

6-氟代腺嘌呤-脲嘧啶二核苷类似物 **169** 也有类似反应，得产物 **170**[59]。



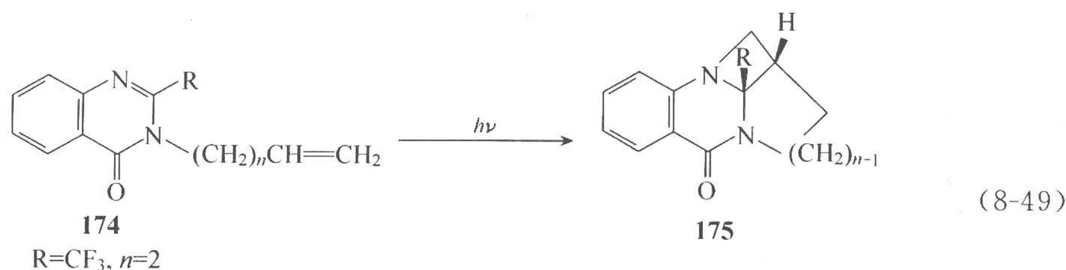
(8-47)

Golankiewicz 等[60~62]也报道了脲嘧啶(或胸腺嘧啶)-氮杂脲嘧啶(或氮杂胸腺嘧啶)二核苷酸类似物 **171**、**172** 和 **173** 的光环合加成反应。



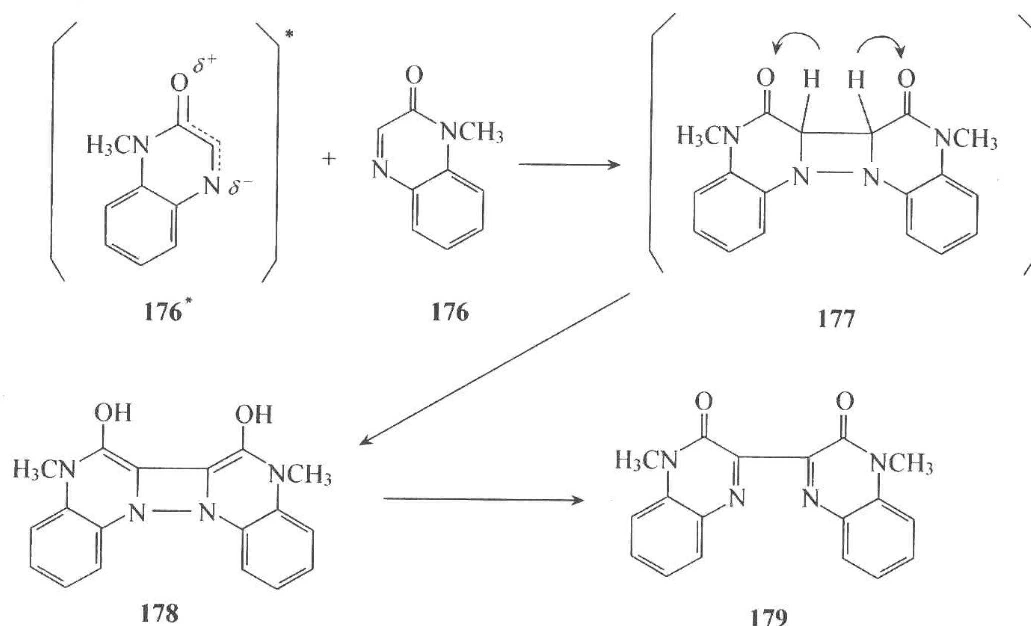
(8-48)

Kaneko 等[63]光照喹喔啉酮类化合物 **174** 也得到了环加成产物 **175**，并指出当 R 是氢原子或氯原子时，不能进行分子内光环合加成反应。



(8-49)

冯军等[64]报道了1-甲基喹喔啉-2-酮**176**的光二聚反应。作者认为,反应先形成激基复合物中间体,然后二聚生成二氮杂环丁烷衍生物**177**。实验表明,二聚体是不稳定的,经质子转移重排得产物**178**。在溶液中继续光照,**178**可失去两个氢原子,重排为一个稳定的交联产物**179**。



(8-50)

总之,碳-氮双键的光环合加成反应是20世纪70年代兴起的,无论在理论上还是在合成应用上,都具有很大的研究价值,从目前的研究来看,碳氮双键的光环合加成可分为4类:① 碳氮双键与碳碳双键(分子间和分子内);② 碳氮双键与碳碳三键;③ 碳氮双键与碳氧双键;④ 碳氮双键自身的二聚。

对碳氮双键与碳碳双键光环合加成反应的研究较多,大致可总结出以下几点:① 反应具有很好的区域选择性;② 反应可从三重态或单重态进行,并存在激发复合物中间体;③ 从三重态进行的反应一般存在1,4-双自由基中间体,所以无立体选择性;④ 拉电子基的存在,特别是拉电子基与碳氮双键共轭时,有利于碳氮双键环加成反应的进行;⑤ 具有N═C—C═O结构的碳氮双键可与富电子烯烃和缺电子烯烃反应,而具有C═N—C═O结构的碳氮双键却只能同富电子烯烃反应;⑥ 反应经历的激发态,即(n,π^*)还是(π,π^*),与反应物结构有关。

8.4 协同光环合加成反应

在某些光环合加成反应中,旧键的断裂与新键的形成同时发生于过渡态的结构中,用一般的测试方法未能证明中间体的存在,我们把这类过程称为协同光环合加成反应。双分子和单分子的协同过程都有许多具体的例子。

前线轨道理论(Frontier-Orbital Method)和伍德沃德-霍夫曼(Woodward-Hoffmann)规则可以用来预测协同的光环合加成反应。

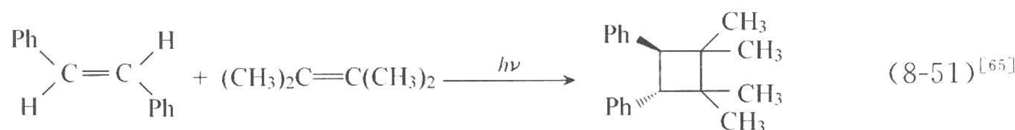
前线轨道理论认为,分子的最高占有轨道(HOMO)和最低未占有轨道(LUMO)对

决定反应的进程起重要作用。当所有反应物之间的最高占有轨道(HOMO)和最低未占有轨道(LUMO)之间的相互重叠为相同符号轨道之间的重叠时，环合加成反应才是允许的。热化学允许的反应过程在光化学过程中是禁阻的；而热化学禁阻的反应过程在光化学过程中是允许的。

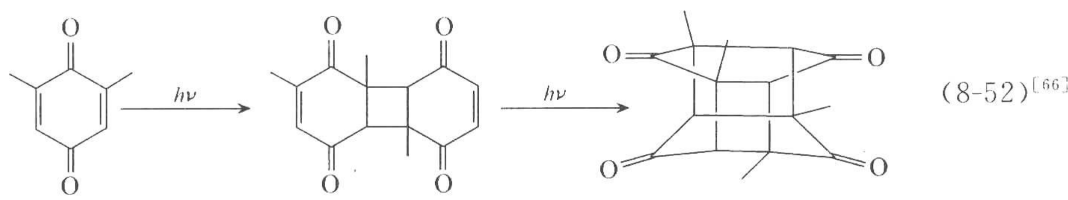
以乙烯与丁二烯的环合加成反应为例，如图解 8.19 所示，乙烯的两个分子轨道 Ψ1(e)和 Ψ2(e)分别为最高占有轨道(HOMO)和最低未占有轨道(LUMO)；丁二烯的四个分子轨道 Ψ1(b)、Ψ2(b)、Ψ3(b)、Ψ4(b)中，Ψ2(b)、Ψ3(b)分别为最高占有轨道(HOMO)和最低未占有轨道(LUMO)。当乙烯与丁二烯之间发生热环合加成反应时，两种反应物的前线轨道的相互作用满足相同符号的轨道重叠，因而热化学过程是允许的；光化学过程则涉及一种分子的激发态和另一种分子的基态前线轨道的相互作用，无论是乙烯的激发态的最高占有轨道 Ψ2*(e)和丁二烯最低未占有轨道 Ψ3(b)之间，还是丁二烯的激发态的最高占有轨道 Ψ3*(b)和乙烯的最低未占有轨道 Ψ2(e)之间，都不能完全满足相同符号轨道之间的重叠，因而光化学过程是禁阻的。两个乙烯分子之间的光环合加成反应是允许的，这是因为其中一个乙烯分子的激发态的最高占有轨道 Ψ2*(e)和另一乙烯分子基态的最低未占有轨道 Ψ2(e)之间满足相同符号轨道的重叠条件。

基于前线轨道理论的分析，可以作以下的小结：协同的环合加成反应($m+n$)，当体系的电子数($m+n$)$=4n+2$ 时，热过程是允许的；当体系的电子数($m+n$)$=4n$ 时，光过程是允许的。光化学允许的反应正是热致禁阻的反应，反之亦然。

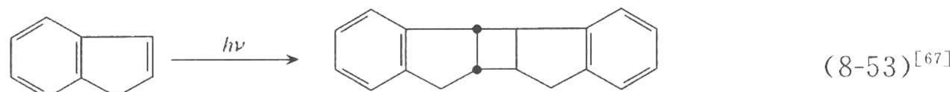
式(8-51)至式(8-54)给出了一些光环合加成反应的例子，这些反应所涉及的 π 电子数($m+n$)$=4$。



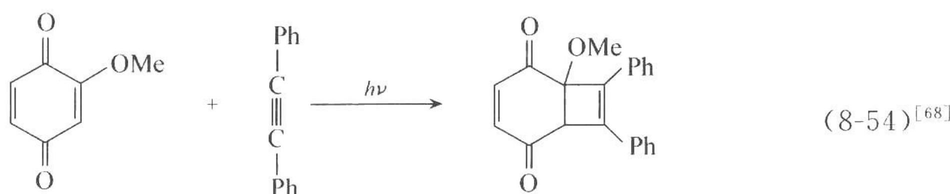
(8-51)[65]



(8-52)[66]

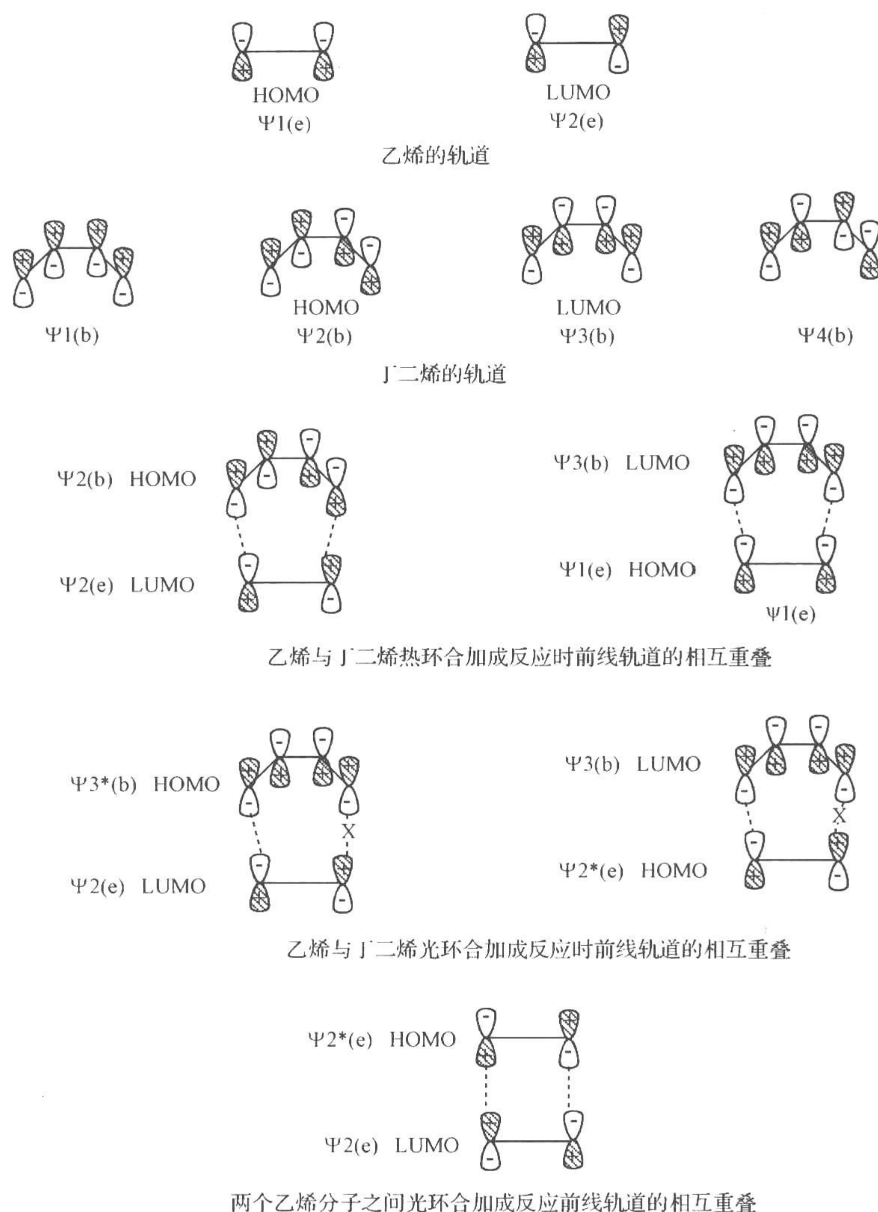


(8-53)[67]



(8-54)[68]

另一种环合加成反应涉及分子内线型 π 电子体系的两端点之间形成单键而成环的过程，我们把这类环合加成反应称为电环化反应(electrocyclic reaction)。电环化反应通常也包括其逆过程(即开环过程)。

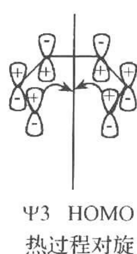


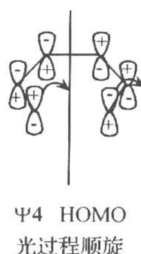
图解 8.19　前线轨道相互作用示意图

以己三烯变为环己二烯的环化作用为例，如图解 8.20 所示，由于有 6 个 π 电子参与反应，热过程（基态）的最高占有轨道（HOMO）是 Ψ3，所以只有对旋关环才能满足相同符号轨道的重叠；光过程（激发态）的最高占有轨道（HOMO）是 Ψ4，只有顺旋关环才能满足相同符号轨道的重叠。

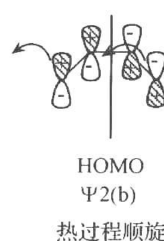
再来考虑 1,3-丁二烯发生电环化反应生成环丁烯的过程。由于有 4 个 π 电子参与反应，热过程（基态）的最高占有轨道（HOMO）是 Ψ2(b)，所以只有顺旋关环才能满足相同符号轨道的重叠；光过程（激发态）的最高占有轨道（HOMO）是 Ψ3*(b)，只有对旋关环才能满足相同符号轨道的重叠。结果见图解 8.21。

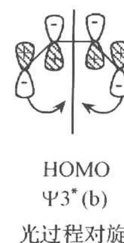
伍德沃德（Woodward）和霍夫曼（Hoffmann）根据前线轨道理论的分析结果，对电环化反应总结出了以下的规则：在协同的热致电环化反应中，有 $4n+2$ 个电子参与的过程是对旋的；有 $4n$ 个电子参与的过程是顺旋的。光致电环化反应与热致电环化反应相反，即有 $4n+2$ 个电子参与的过程是顺旋的；有 $4n$ 个电子参与的过程是对旋的。人们把





图解 8.20 1,3,5-己三烯电环化反应前线轨道示意图

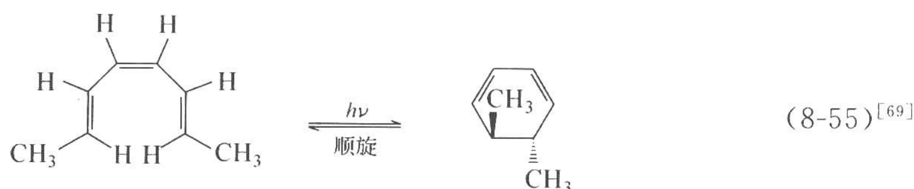




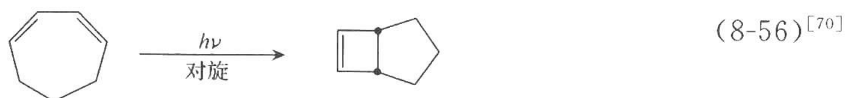
图解 8.21 1,3-丁二烯电环化反应前线轨道示意图

这一规则称为伍德沃德-霍夫曼(Woodward-Hoffmann)规则。

运用伍德沃德-霍夫曼(Woodward-Hoffmann)规则可以预测一些反应产物的立体化学,也可以解释许多用其他方法很难理解的化学现象。式(8.55)至式(8.56)给出了两个反应的实例。



(8-55)[69]



(8-56)[70]

参考文献

[1] Muller F, Mattttay J. Photocycloadditions: Control by energy and electron transfer. Chem Rev, 1993, 93: 99～117

[2] Yang N C, Yetes R L, Masnovi J et al. Chemistry of exciplexes, photocycloadditions of anthracenes to conjugated polyenes. Pure Appl Chem, 1979, 51: 173～180

[3] Yang N C, Gan H, Kim S S, Masnovi J M, Stereoselectivity in 4π+ 4π photocycloadditions of 1,3-cyclohexadiene to arenes. Tetrahedron Lett, 1990, 31: 3825～3828

[4] Wender P A, Dore T M. Intro-and inter- molecular cycloadditions of benzene derivatives. *In*: CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology. CRC Press Inc, 1995. 280～290

[5] Mattes S L, Farid S. Photochemical electron-transfer reactions of 1,1-diarylethylenes. J Am Chem Soc,1986,108, 7356～7361

[6] Weedon A C. Photocycloaddition reactions of cyclopentenones with alkenes. *In*: CRC Handbook of Photochemistry and Photobiology. CRC Press Inc, 1995. 634～651

[7] Mattay J. Photocycloaddition reactions of cyclopentenones with alkenes. *In*: CRC Handbook of Photochemistry and Photobiology. CRC Press Inc, 1995. 618～633

[8] Schuster D I. Photocycloaddition reactions of cyclopentenones with alkenes. *In*: CRC Handbook of Photochemistry and Photobiology. CRC Press Inc, 1995. 652～669

[9] Saito I, Shimozono K, Matsuura T. Trapping of intermediates with molecular oxygen in cyano enone-deffin photocycloaddition. Tetrahedrron Lett, 1983, 2195～2198

[10] Weedon A C. The de mayo reaction, photocycloaddition reactions of cyclopentenones with alkenes.

In: CRC Handbook of Photochemistry and Photobiology. CRC Press Inc, 1995. 670～683

[11] Wilson, R. Marshall. The trapping of biradicals and related photochemical intermediate. *In*:Padwa A. Organic Photochemistry. Vol. 5. CRC Press, 1985, 348～415

[12] Creed D. 1,4-Quinone cycloaddition reactionswith alkenes, alkynes and related compounds. *In*: CRC handbook of photochemistry and photobiology. CRC Press Inc, 1995, 737～747

[13] Varma R S, Kabalka G W. Nitroalkenes in the synthesis of heterocyclic compounds. Heterocycles, 1986, 24: 2645～2677

[14] Tsuge O, Tashro M, Oe K. Photochemical reaction of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole with indene. Tetrahedron Lett, 1968, 36: 3971～3974

[15] Tsuge O, Oe K, Tashro M. The photochemical reaction of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles with furan. Tetrahedron, 1973,29:41～46

[16] Koch T K, Howard K A. 2+2 photocycloaddition to a carbon nitrogen double bond I. 3-ethoxy-isoindolone. Tetrahedron Lett, 1972, 4035～4038

[17] Howard K A, Koch T K. Photochemical reactivity of keto imino ethers. (2+2) photocycloaddition to the carbon-nitrogen double bond of 3-ethoxyisoindoleone. J Am Chem Sco, 1975, 97: 7288～7297

[18] Anderson D R, Keute J S, Koch T H et al. Di-tert-butyl nitroxide quenching of the photoaddition of olifins to the carbon-nitrogen double bond of 3-ethoxyisoindoleone. J Am Chem Sco, 1977, 99: 6332～6340

[19] Koch T H,Rodehorst R. M. 2+2 Cycloaddition to a carbon-nitrogen double bond II. 2-phenyl-2-oxazolin-4-one. Tetrahedron Lett, 1972, 39: 4039～4042

[20] Rodehorst R M, Koch T H. Photochemical reactivity of keto imino ethers VI. type I rearrangement and (2+2) photocycloaddition to the carbon-nitrogen double bond of 2-oxazolin-4-ones. J Am Chem Sco, 1975, 97:7298～7304

[21] Koch T H. Oleson J A, DeNiro J. Photochemical reactivity of imino lactones. Photoreduction and Photoelimination. J Org Chem, 1975,40(1):14～19

[22] Howard K A, Koch T H. Photochemical reactivity of keto imino ethers V. (2+2) photocycloaddition to the carbon-nitrogen double bond of 3-ethoxyisoindolone. J Am Chem Sco, 1975, 97:7288～7298

[23] Koch T K, Higgins R H, Schuster H F. An azetine from a photocycloaddition reaction followed by a retro diels-alder fragmentation. Tetrahedron Lett, 1977, 5: 431～434

[24] Hyatt J A, Swenton J S. Photochemical reactivity of 2,4-dimethyl-1,2,4-triazine-3,5-dione(1,3-dimethyl-6-azauracil). J Chem Sco Chem Comm, 1972 (20): 1144～1145

[25] Swenton J S, Hyatt J A. Photosensitized cycloadditions to 1,3-dimethyl-6-azauraci l and1,3-dimethyl-6-azathymine. Animine linkage unusually reactive toward photocycloaddition. J Am Chem Sco, 1974,96:4879～4885

[26] Swenton J S, Balchunis R J. A versatile high yield photochemical synthisis of 5-substituted 6-azauracils. J Hetero Chem, 1974,11(3): 453～454

[27] Swenton J S, Balchunis R J. Photochemical functionalization of 6-azauracils to 5-substituted-6-azauracils. J Hetero Chem, 1974,11(6):917～920

[28] Szilagyi G, Wamhoff H. Noval photocycloadditions of dibromomaleimides to 1,3-dimethyl-6-azauracil. Angew Chem Int Ed Engl, 1980,19(12): 1026～1027

[29] 樊美公,刘晓云,马志刚等. 1,3-二甲基-6-氮杂胸腺嘧啶与烯烃的光环合加成反应. 科学通报,

1981,(5):279～282
[30] 樊美公,刘晓云,周亚琳．1,2,4-三氮杂双环[4.2.0]辛烷衍生物的光化学合成．化学学报,1986,44:360
[31] 刘晓云,周亚琳,樊美公．烯类与1,3-二甲基-6-氮杂胸腺嘧啶的光环合加成反应,感光科学与光化学,1987,(3)：51
[32] 周亚琳，刘晓云,樊美公．杂环光化学Ⅲ．核酸碱基衍生物的电子光谱研究．物理化学学报,1988，4(5)：511～515
[33] 王洪辉，竺迺珏，付亨等．1,3-二甲基-6-氮杂胸腺嘧啶及其与 CH_2 ═CHZ(Z ═CN，$COCH_3$)的加成物和光环合加成机理．物理化学学报,1986，2(6)：484
[34] 樊美公，周亚琳，樊平．核酸碱基衍生物与碳-碳叁键光环合加成反应的初步研究．化学学报,1985，43：778
[35] Yang Hai-Xin，Fan Ping，Fan Mei-Gong. Photocycloaddition of acetylenic compounds to 1,3-dimethyl-6-azathymine. Acta Chimica Sinica English Edition，1989,(6)；538
[36] 樊平，冉建新，樊美公．碳-氮双键与碳-氧双键的光环合加成反应．第四届全国光化学会议论文集，1987，118
[37] 郭燕，樊平，樊美公．1,3-二甲基-6-氮杂胸腺嘧啶与丙酮的光反应．物理化学学报,1989,4：395～397
[38] Fang D C，Fu X Y. Theoretical studies on the mechanism of photocycloaddition between 6-azauracil and acetone，advances in photochemistry. Proceedings of XIVth International Conferences on Photochemistry. Beijing：Aug，1989. International Academic Publisher，Pergamon Press，1989，109,110
[39] Magaretha P. Photochemistry of aliphatic imines. The photochemical behaviour of fluroinated *N*-isopropylidenecyclohexylamines. Helvetica Chimica Acta，1982，65:290～292
[40] Roussilhe J，Despex B，Lopaz A et al. photodimerization of 2-phenylbenzoxazole and its acid-catalysed reversion as a new system for light energy conversion. J Chem Soc Chem Commun，1982，380～381
[41] Roussilhe J，Fargin E，Lopez A et al. Photochemical behavior of 2-phenylbenzoxazole. Synthesis of 1,3-diazetidine via the intermolecular [2π+2π] cycloaddition of two carbon-nitrogen double bonds. J Org Chem，1983，48：3736～3741
[42] Fery-Forgues S，Paillous N. Photodehalogenation and photodimerization of 2-(4-halophenyl) benzoxazoles. Dependence of the mechenism on the nature of the halogen atom. J Org Chem，1986，51：672～677
[43] Paillous N，Forgues S F，Jaud J et al. [2+2] Cycloaddtion of two C ═N double bonds. First structural evidence for head-to-tail photodimerization in the 2-phenylbenzoxazole series. J Chem Soc Chem Commun,1987 ，578～579
[44] Lawrenz D，Mohr S，Wendlander B. Formation of 1,3-diazetidines via C-N dimerization of 4-cycloalkylidene-oxazol-5(4H)-ones in the solid state. J Chem Soc Chem Commun，1984，863～864
[45] Kumagai T，Shimizu K，Kawamura Y et al. Photochemistry of 3-aryl-2-isoxazoline. Tetrahedron，1981,3365～3376
[46] Kumagai T，Kawamura Y，Mukai T. Photocycloaddittion of 3-aryl-2-isoxazolines with five-membered heterocycles. Chem Lett，1983，1357～1360
[47] Kawamura Y，Kumagai T. Mukai T. Phtocycloaddition reaction of 3-aryl-2-isoxazolines with indene. Generation of [2+2] Cycloadduct Stereoisomers. Chem Lett，1985，1937～1940
[48] Nishio T. Photocycloaddition reactions of imines. In：CRC handbook of photochemistry and photobiology. CRC Press Inc，1995，841～853
[49] Kaupp G，Gruter H W，Bekannte und neue reaktionstypen bei der photoreaktion von stibenen mit cyclischen iminen. Chem Ber，1981，114：2844
[50] Futamura S，Ohta H，Kamiya Y. The Photocycloaddition of 6-substituted phenanthridines to elec-

tron-rich olefins. Bull Chem Soc Jpn. 1982, 55(7): 2190～2194

[51] Nishio T. (2+2) photocycloaddition of the carbon-nitrogen double bond of quinoxalin-2(1*H*)-ones to electron-deficient olefins. J Org Chem, 1984, 49, 827～832

[52] Nishio T, Omote Y. Photocycloaddition of quinoxalin-2-ones and benzoxazin-2-ones to aryl alkenes. J Chem Soc, Perkin Trans I, 1987, 2611～2615

[53] Nishio T, Nishiyama T, Omote Y. Photochemical [2+2] cycloaddition of the C=N bond of pteridine-2,4,7-triones to alkenes. Liebigs Ann Chem, 1988, 441～443

[54] Kaneko C, Kasai K, Watanaba H et al. Cycloadditions in synthesis XXXI. 2+2 photocycloaddition of 3-trifluoromethyl derivatives of quinoxalin-2(1*H*)-one and 1,4-benzoxazin-2-one to olefins: Effects of trifluoromethyl group. Chem Phar Bull, 1986,34(12):4955～4960

[55] Katagiri N, Kasai K, Kaneko C, Synthesis of 4-Trifluoromethylazetidin-2-ones by a novel 2+2 photocycloaddition of 3-trifluoromethylquinoxalin-2-one or -1,4-benzoxazin-2-one to Keten. Chem Phar Bull, 1986,34(10): 4429～4431

[56] Margaretha P. Photochemistr'y of 2-cyclohexene-imines and 2,3,4,4a,5,6-hexahydroquinolines. Helvetica Chimica Acta, 1978,61:1025～1032

[57] Fabian W. Photochemical [2+2] cycloadditions to the carbon-nitrogen double bond-a theroretical study on Regioselectivity. Z. Naturforsch, A Phys Phys Chem Kosmophys, 1985,40A(3): 279～282

[58] Paszyc S, Skalski B. Wenska G. Photochemical reactions of some pyrimidine-purine dinucleotides analogs. Tetrahedron Lett, 1976, 449～450

[59] Wenska G, Paszyc S, Skalski B. Photocycloaddition of 6-oxopurines and thymine to products with cyclobutane part structures. Angew Chem Int Ed Engl, 1983,22:623

[60] Golankiewicz K, Jankowska J, Koroniak H. Internal photodimerization of some pyrimidine-6-aza-pyrimidine dinucleotide analogs. Heterocycles,1984, 22(1): 67～72

[61] Jankowska J, Koroniak H, Golankiewicz K. The influence of alkyl substituents on internal photodimerization of pyrimidine-6-azapyrimidine dinucleotide analogs heterocycles. Source, 1984, 22(6): 1363～1368

[62] Zasada-Parzynska A, Celewicz L, Golankiewicz K. Synthesis and Photochemical properties of pyrimidine-6-azapyrimidine analogs of dinucleotides with propanone bridge. Synth Commum, 1986, 16:1177～1185

[63] Kaneko C, Kasai K, H, Katagiri N et al. Cycloadditions in synthesis. Part XXX. . Photoaddition of 4(3*H*)-quinoxolinone derivatives to olefins: Effect of the 2-substituent. Chem Phar Bull, 1986, 34 (9): 3672～3681

[64] 冯军,明阳福,樊美公．杂环光化学 XV. 1-甲基喹喔啉-2-酮光二聚反应的研究．科学通报,1993, 38(22):2053～2056

[65] Chapman O L,Adams W R. Photochemical transformations. J Am Chem Soc, 1968, 31, 2333

[66] Cookson R C, Cox D A, Hudec J. Photodimers of alkylbenzoquinones. J Chem Soc, 1961, 4499

[67] Anastassion A G, Setliff F L, Griffin G W. A sym-dibenzofulvalene. J Org Chem, 1966, 31, 2705

[68] Pappas S P, Pappas B C Photoaddition of alkyenes to methoxy-benzoquinone Tetrahedron Letts, 1967,1597

[69] Fonken G J. Photochemical cyclization of acyctic trienes. Tetrahedron Letts, 1962, 549

[70] Chapman O L, Pasto D J, Borden G W et al. Photochemical transformation of conjugated cycloheptadienes. J Am Chem Soc, 1962,84:1220

本章(作者:樊平，樊美公)

第9章　光诱导电子转移和电荷转移及其在荧光化学敏感器中的应用

9.1　概　　述

光诱导电子转移(PET)和电荷转移(CT)作为光化学与光物理中的基本问题[1,2]，近年来，不仅在其过程机制的研究方面有了更深入的认识、发展和提高，而且在其实际应用上也越来越清楚地看到：这类作为分子间(各种)相互作用力基础的电子运动，在许多重要科学技术领域中所起的不可替代的作用。从近年来受到广泛重视的有机电子学领域以及由此所派生出来的诸如有机发光二极管[3](OLED)、有机场效应晶体管[4](OFET)以及有机光生伏打电池[5](OPVC)等，都涉及有机分子与其他分子实体(包括有机和无机)间的光诱导电子转移。而考察有关荧光发射化合物的发光机制，包括分子结构与发光关系、不同激发态的发光、发光的强度与色调和发光的猝灭现象等，都涉及与化合物分子内的电荷转移、分子间的电子转移等相关的机制。

自1987年诺贝尔化学奖授予了 Pederson C. J.，Cram D. J. 和 Lehn J. M. 三位科学家[6]，表彰他们在发展具高度选择性和结构——特征性体系的研究领域中所获得的重大贡献以来，分子识别问题和具有分子器件性质的荧光化学敏感器(Fluorescence Chemical Sensor)研究，得到了迅速的发展和引起人们广泛的重视。超分子科学的发展以及与它相关的诸多科学问题，如分子组装、主客体化学和非共价键相互作用研究的进步，显然对荧光化学敏感器的发展有着重大作用，但值得明确指出的是，敏感器的发展和光化学与光物理研究的进步，特别是上述的光诱导电子转移(PET)，以及分子内共轭的电荷转移化合物结构与性能关系研究的进步等有着密切的关系。它们有力地促进了荧光化学敏感器和分子识别问题的快速发展，不仅使敏感器科学具备了健全的理论，同时也帮助人们使对器件工作的机制有深入的了解，进而在促使传感器件的实际应用上起到重要的作用。

应当认真指出的是，目前这一领域的研究状况尚处于初级阶段，许多问题尚待进一步深入。不必说该研究领域所涉学科的多样性，即从对一合乎要求的分子识别过程进行分析，就可发现：其间有底物分子与接受体二者间的形状与尺寸的最佳匹配问题；有各种不同作用力的单独作用与协同作用以及接受体内、作用位点的分布问题。这些问题和分子识别的特征选择性和专一性密切相关。而在对每一具体物种的识别和检测的研究中，首先是要求设计和合成出对该物种有特征识别和选择能力的接受体化合物，这就涉及一系列的科学问题，包括：分子结构理论、溶液的物理化学、各种基团的相互作用以及有机合成化学等，当然其中也包括如何将作为报告器的发光分子引入器件，科学地组织传感器内部分间的光诱导电子转移，从而使器件对物种检测的灵敏度有大幅度的提高。从上面的简单讨论中可以看出这一问题研究的复杂性，以及告诉人们在面对如此复杂的问题中所应

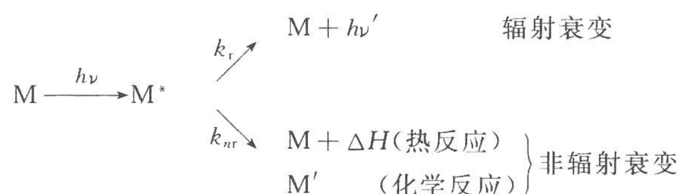
抱的郑重态度。

本文将对荧光化学敏感器的发展现状作一般性的讨论，使读者能对这一重要而有趣的科学问题有一个基本的了解。文中拟先单独地对光诱导电子转移，以及分子内共轭的电荷转移化合物作专门讨论。希望能便于读者对这一重要机制的原理有一更清晰的认识。

9.2 分子内共轭的电荷转移化合物的辐射衰变和非辐射衰变

对具荧光(或磷光)发射能力有机化合物的分子设计和合成以及对其结构与性能关系研究，历来是一个备受关注的科学问题。有机化合物分子在受光照激发后可形成激发单重态，或经过系间窜越过程(inter -system crossing, ISC)形成三重态，然后通过辐射衰变释出荧光(或磷光)，并使化合物分子回到基态。这是光致发光(photo-luminescence, PL)化合物的基本工作(发光)过程。对这些过程机制的深入研究，搞清过程的细节，十分显然，将对合成高效发光化合物提供重要的依据。

分子激发态的衰变(decay)，是光化学和光物理研究中的基本问题。一个化合物分子激发后的衰变过程可简略地分为下列两个方面：



即，可将过程区分为辐射与非辐射衰变两个不同的步骤。在非辐射衰变过程中，又可分为热过程衰变和化学反应衰变等，因此十分明显，如何控制上述衰变过程，即开拓和扩展辐射衰变的途径，以及堵塞或截断非辐射衰变过程，将大有利于提高化合物分子的荧光发射能力。上式中的 k_r 及 k_{nr} 分别为辐射衰变及非辐射衰变的速度常数。它们可通过测定化合物的发光量子产率 Φ_f 以及化合物激发态的发光寿命 τ_f 等，按式(9-1)进行估算：

$$\mathrm{k_r} = \Phi_f/\tau_f$$
$$k_{nr} = (1/\tau_f) - k_r \tag{9-1}$$

对于一个化合物分子激发态的衰变过程，除分子结构、基团等本身固有特征的影响外，分子周围的环境，对于激发分子的衰变也具有重要影响。下面将分别对上述两方面的影响进行讨论。

可从下列一般性的分子势能曲线来了解激发态的衰变过程[7]。

势能图 9.1 中列出了分子的基态 A 和激发态 A* 的能量及其核坐标间的变化关系。可以看出：在分子激发态核坐标和其基态坐标变动不大的区间内即光谱构型区，激发态的衰变主要为辐射衰变。这说明辐射衰变常发生于与分子吸收光能时，激发态构型变化不大的区域之内。而当分子激发态的核构型可发生较大程度的变动时，则往往导致化学变化的发生，使化合物分子吸收的激发能耗失于化学反应中，从而使发光消失。从这一观点

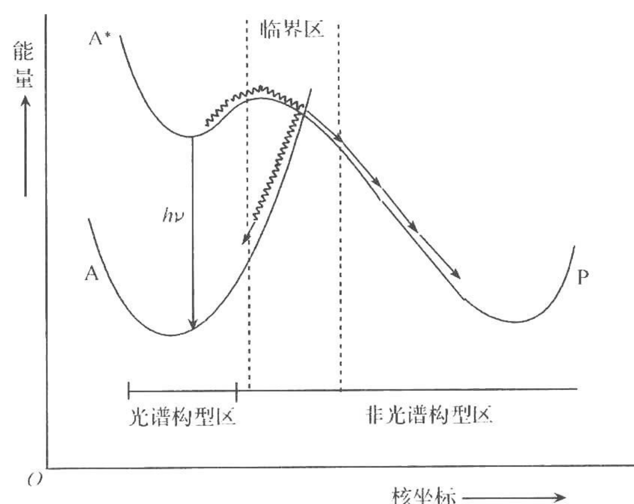


图 9.1　发光化合物基态和激发态的势能曲线图

出发，可以理解为什么一些具有刚性结构的芳香化合物如：萘、蒽和芘等具有较强的荧光发射能力，就是与它们的激发态不易发生构象变化有关[8]。当然具体到某一化合物荧光发射效率的大小，问题还不那样简单，可以刚性结构化合物为例，如萘和蒽相比，它们的荧光量子产率分别为 0.2 和 0.4 。其原因是和萘的 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁为"轨道对称禁阻"有关。由于萘分子良好的对称性，以至光的电矢量难于找到一个与之相应的电子振动轴，因此它的摩尔吸收系数甚小，$\varepsilon_{max} \approx 10^2$，而荧光发射速度常数 k_F 又与禁阻的 $S_1 \rightarrow T_1$ 的系间窜越常数 k_{ST} 相接近，均为 $10^6\ s^{-1}$ 量级，因此发光的量子产率较低，而生成 T_1 态的比例就较大。相反，蒽的 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁是对称允许的(蒽的长轴可以成为光的电矢量引起分子电子振荡最好的轴)。于是其 $\varepsilon_{max} \approx 10^4$，$k_F \approx 10^8 s^{-1}$，使荧光量子产率得以增大。由此可见，虽化合物同为刚性结构的芳香稠环化合物，但尚有许多相关的分子参数，如分子结构的对称性、取代基的性质(卤素或羰基的引入)等，给化合物的发光行为带来重大影响。此外，在图 9.1 中还可进一步看到：分子激发态还可经构型变化，而通过临界区域释出热能而回到基态。也可通过临界区，进一步地改变分子构型而生成反应产物 P。由此可见，要使一种化合物的激发态主要通过辐射衰变形式回到基态，必须限制化合物分子构型的变化，并使其能在激发态的寿命范围内，跃迁回到基态。对于如何限制化合物分子激发态构型的变化，即如何增大构型变化的能垒、来阻止变化的发生，除可通过改变分子结构，如在分子中引入桥键以阻止分子的旋转等外，也可通过外部环境的改变，来增大构象变化的难度等。事实上这已涉及化合物分子的发光和其所处环境间的关系问题。

除了具刚性结构的芳香稠环化合物外，另一类重要的发光化合物是具有共扼结构的分子内电荷转移化合物(另外，某些金属配合物也具有发光能力，这里从略)。

分子内电荷转移化合物在受光激发后，可引起分子的极化和激发态电偶极矩的改变。这显然和分子内的电荷分布、因电子激发而引起的变化相关。如以共轭的芪分子为例，光的激发可使芪分子双键处的电荷密度增强，于是芪分子就可发生双键的异构化反应[9,10]，使由原来的反式芪(*trans*)转变为顺式(*cis*)。十分显然，在这种情况下，光的激发引起了化学变化，实际上，已使上述激发分子从势能图的光谱构型区，返回基态发光过程的可能

性完全丧失了。如图 9.2 所示。

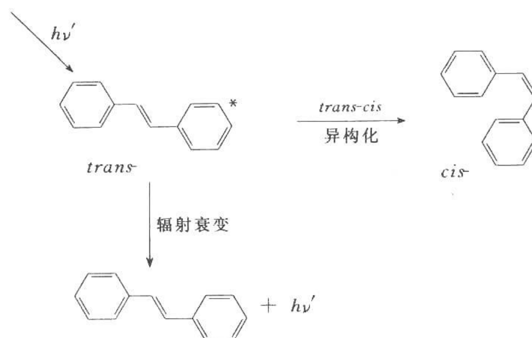


图 9.2　芪激发态的辐射衰变与非辐射衰变

但如果我们将芪化合物的取代基加以改变，如图 9.3 所示。

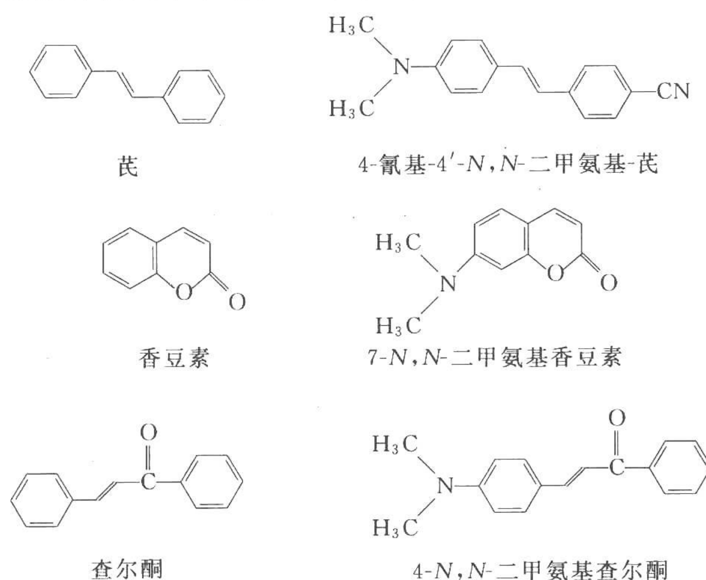
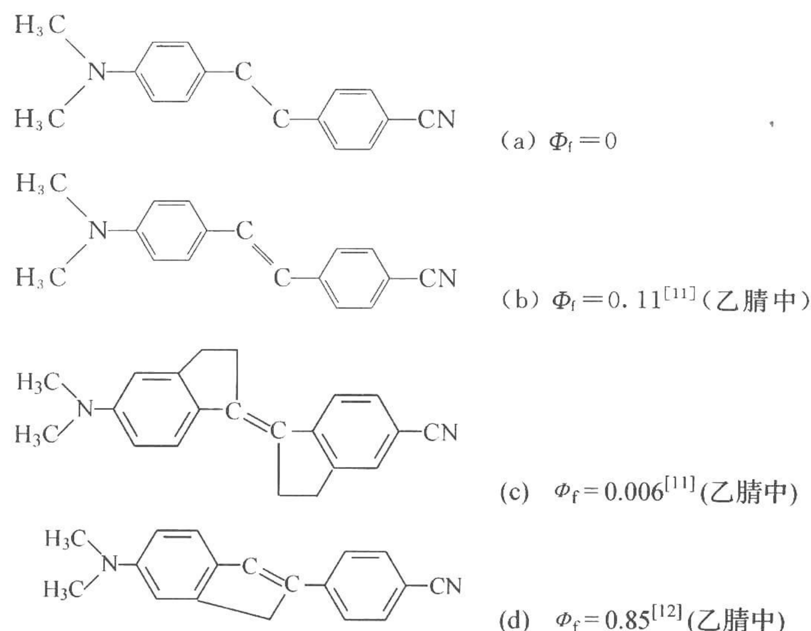


图 9.3　具有推拉电子基团的化合物

即将化合物分子的两端分别联以不同的推、拉电子基团——氰基和二甲基氨基，构成一个极性分子，使分子的电荷分布集中于分子的两端，在这种情况下，因化合物分子内双键处的电荷密度弱化，就可使化合物双键异构化反应的概率减小，从而大大提高化合物激发态经辐射过程衰变的概率。可以看出：这种通过引入取代基的方法，就可作为提高化合物发光量子产率的重要手段之一。可从上列化合物发光能力的比较中看到：上列的 3 组化合物分别为——芪/4-氰基-4′-N，N-二甲氨基-芪，香豆素/7-N，N 二甲氨基香豆素，以及查尔酮/4-N，N-二甲氨基查尔酮等。其中每一组内的一种化合物，均为其另一种的带有推电子取代基的衍生物。实验表明：上列带有取代基的衍生物，都有较强的发光量子效率。因此，在设计合成具高发光量子产率的化合物时，首先要注意的是应在化合物分子的两端引入推、拉电子基团，使化合物分子能在激发时发生强烈的分子极化，使电子云密度比较集中于分子的两端，避免化合物易于发生如光异构化，或光二聚等反应，以提高激发分子辐射衰变的比例，促进化合物荧光量子产率提高。

为进一步提高化合物的荧光量子产率，除上述采用引入取代基的方法外，还可通过控制激发态的分子构型，即通过分子结构桥键化的途径来加以实现。从下面列出的一组化

合物及其荧光量子产率可以看出：



(a) $\Phi_f=0$

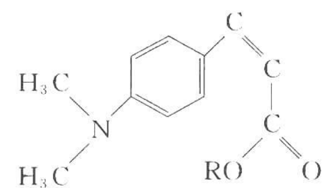
(b) $\Phi_f=0.11$[11]（乙腈中）

(c) $\Phi_f=0.006$[11]（乙腈中）

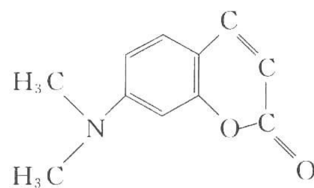
(d) $\Phi_f=0.85$[12]（乙腈中）

4 种化合物的荧光量子产率强烈的依赖于化合物的结构。其中的化合物(a)：由于分子中的双键为单键所代替，因此，其分子结构并非整体共扼，这就使化合物的结构区分为两个彼此仅有微小相互扰动的独立组分，具体地说，其中一个是电子给体另一个则为电子受体。这样，由光照所引起激发物种(激发物种可以是电子给体，或为受体)的荧光发射就会因分子内的光诱导电子转移，而发生荧光猝灭。因此出现其荧光量子产率 $\Phi_f= 0$ 的结果。而其他的 3 种化合物，则均为分子内共轭的电荷转移化合物(整个分子电子离域、彼此间是强烈扰动的)发光分子，但值得注意的是同样由于结构的不同，而呈现出不同的发光行为。在化合物(b)(c)(d)中，后两种化合物为结构受阻的共轭分子体系。如以化合物(b)的量子产率为标准，可以看出：化合物(c)的 Φ 值小于化合物(b)，而化合物(d)的则甚大于(b)的。从它们的结构中可以发现：对化合物(c)，所引入的桥键是使两个苯基间的单键旋转受阻，而化合物(d)分子内的桥键引入，则可导致苯基间的双键受阻。因此，联系它们的量子产率，可以明确地做出结论：要提高化合物的发光效率，应在分子中引入可防止双键打开和旋转的桥键结构，这是十分有效和至关重要的。同时还可看到：如分子中引入的桥键所阻抑的只是单键的旋转，则不仅对提高化合物发光效率无效，相反，还由于引入多余(无效)的成桥结构，如亚乙基等，造成了新的失活途径(如存在更多的振动损耗等)，这不仅使荧光量子产率不能增加，相反使发光效率变得比未加阻抑结构时更低。因此，在对发光化合物进行化学修饰，特别是在分子内引入桥键时，必须谨慎小心，以免误入歧途。

有关通过双键受阻提高化合物荧光量子产率，事实上在上面提到的香豆素荧光染料就是一个实例，比较肉桂酸酯和香豆素的结构可以看出：香豆素是肉桂酸的内酯，事实上就是肉桂酸酯的结构受阻化合物。正因香豆素分子内的单键和双键均因环化而受阻，因此其发光效率也得到较大的提高。显然，这也就是香豆素化合物所以能成为一类重要激光染料的原因之一。

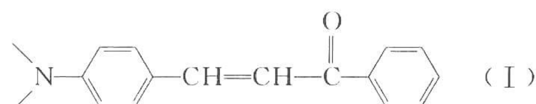


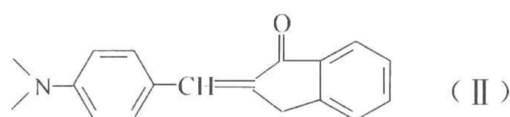
4-*N*,*N*-二甲氨基肉桂酸酯

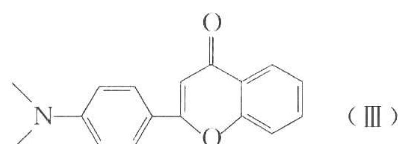


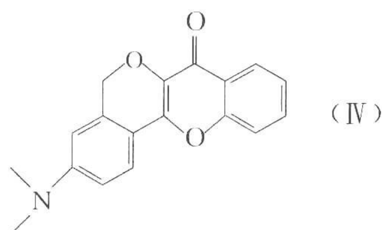
7-*N*,*N*-二甲氨基香豆素

下面还可进一步列出一系列具有烯酮结构的化合物[13]来说明双键受阻对提高化合物荧光量子产率的重要意义。









从列出的化合物结构可以看出：化合物从Ⅰ至Ⅳ，分子结构的受阻逐步强化，即从具有3个自由单键和1个自由双键的查尔酮(Ⅰ)，通过引入桥键使成为具1个单键和1个双键的茚酮类化合物(Ⅱ)，再进一步的桥键化成为仅有1个自由单键的黄酮类化合物(Ⅲ)和最后形成完全受阻的苯并吡喃类化合物(Ⅳ)。从实验测得它们在不同溶剂中的荧光量子产率列于表9.1：

表9.1　不同结构烯酮化合物在不同极性溶剂中的荧光量子产率[13]

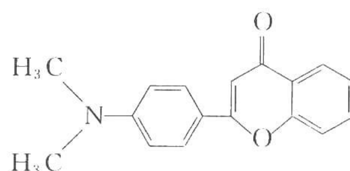
溶剂	溶剂的经验极性参数 $E_T(30)$	荧光量子产率 Φ_f			
		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
环己烷	31.2	0.0007	$<10^{-4}$	0.007	0.50
甲苯	33.9	0.037	0.039	0.76	1
乙醚	34.6	0.054	0.046	0.87	1
乙酸乙酯	38.1	0.21	0.11	1	0.95
四氢呋喃	37.4	0.24	0.12	1	0.91
丙酮	42.2	0.33	0.077	—	—
乙腈	46.0	0.13	0.045	1	0.86

从表 9.1 中的数据可以看出：以用乙醚为溶剂的结果为例，化合物(Ⅰ)的量子产率大于化合物(Ⅱ)，这是由于化合物(Ⅱ)虽其分子结构得到一定程度的受阻，但受阻部分并未涉及关键部位，即未对双键加以阻抑，相反，因引入亚甲基增大了无辐射损耗，因此其量子产率反比化合物(Ⅰ)小。值得注意的是：涉及双键受阻的化合物(Ⅲ)，其荧光量子产率则表现出有较大幅度的增长，如以乙醚为溶剂时，其 Φ_f 从(Ⅱ)的 0.046，增大至(Ⅲ)的 0.87，发生了数量级的变化(在其他溶剂中也可看到类似的情况)。当化合物的结构再进一步的受阻，得到化合物(Ⅳ)，其量子产率将继续增大，甚至接近于 1。这些结果清晰的说明：发光分子在受光照激发后，激发态辐射衰变与非辐射衰变发生的主要途径，以及如何防止因构型变化而引起的非辐射衰变的发生，和促进辐射衰变过程的实现。

在表 9.1 中还可注意到的是，测定中所用溶剂的极性，对于化合物荧光量子产率大小的影响。可以看出，4 种化合物的荧光量子产率随所用溶剂极性的增大或经验的极性参数 $E_T(30)$ 值 (此值由 Reichardt[14] 所提出) 的增大，而出现了一个量子产率从小到大，又减小的过程，这一现象涉及所谓发光化合物的溶致动力学(solvato-kinetics)效应。在对此问题进行讨论前，应先介绍有关发光化合物的溶致变色现象(solvatochromism)。

化合物分子的溶剂效应对化合物电子光谱的影响已有许多专著和评论。具体的实验现象就是当发光化合物处于不同极性的溶剂中时，其发光光谱的峰值波长和发光强度会因溶剂极性的增大而有所变化。出现所谓的光谱红移、蓝移以及荧光量子产率的变化。有关溶致变色效应的物理基础可作如下的说明：众所周知，化合物的单重激发态寿命 τ 约为 10^{-9} s，而许多有机溶剂在室温下因不同的分子间相互作用力而引起的介电取向弛豫时间 τ_R 则约为 $10^{-12} \sim 10^{-10}$ s，即在室温下溶剂的取向弛豫时间 τ_R 短于单重激发态发光分子的平均寿命(即 $\tau_R < \tau$)。在这种情况下，溶质分子和溶剂介质间新的平衡将在溶质分子被激发后，先于荧光发射而重新建立起来。由于新平衡的建立会导致部分的激发能量转移给介质，因此荧光发射的峰值波长就会移向长波。由于存在着不同的极性溶剂与溶质分子间的相互作用，这就会因溶剂的不同而出现不同的变化，并导致消耗于建立新的平衡时所需能量的不同，因此就会出现峰值波长红移程度的不同。这就是所谓溶致变色行为的物理基础[15]。

可以举例如下：化合物 N,N-二甲基氨基黄酮的结构如图 9.4 所示，由于该化合物分子具有较强的电荷转移特征，因此它在不同的极性溶剂中，有着不同的光谱行为，其峰值波长随溶剂极性的增大而不断红移。



可以将这种效应，按溶剂分子与溶质分子间作用力的不同而大致的区分为下列两类，即：一般性的效应，以及某些特殊的效应。前者是与溶剂的折射率(n)相关的电子极化能力(electronic polarizability)相联系而构成的所谓一般性效应。而后者则是通过如氢键，酸/碱作用或配合物的生成等复杂过程而构成的特殊效应。由此可以看出，对那些存在特殊相互作用的体系，由于它们的复杂性，仅考虑溶剂的介电常数 ε，折射率 n 以及温度 T

等，就过于简单。因此，要企图得到一种包括复杂体系，具有坚实理论基础，并能相当普遍满足于各种不同相互作用场合下应用的极性参数，谈何容易。所以，也只能通过用上述经验参数的方法来解决这一复杂的问题了。

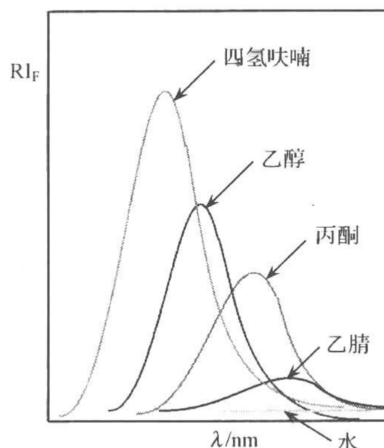


图 9.4　黄酮衍生物在不同极性溶剂中的荧光光谱

但是对于一般性相互作用的体系，由于体系内的相互作用、相对比较简单，因此可利用溶致变色的效应来计算激发态的偶极矩。这是在测定发光化合物的斯托克斯频移基础上，用下列公式而计算得到的[16]。从式(9-2)和式 (9-3) 中可看到斯托克斯频移($\nu_A - \nu_F$)和与偶极矩的相关函数 m_1 与 m_2 的关系。

$$\nu_A - \nu_F = m_1 f(\varepsilon, n) + 常数 \tag{9-2}$$

$$\nu_A + \nu_F = - m_2[f(\varepsilon, n) + 2g(n)] + 常数 \tag{9-3}$$

m_1、m_2 有下列关系：

$$m_1 = (\mu_e - \mu_g)^2/\beta a^3$$

$$m_2 = \mu_e^2 - \mu_g^2/\beta a^3$$

式中，β 为一通用常数，$\beta = 2\pi\varepsilon_0 hc = 1.105\ 110\ 440 \times 10^{-35} C^2$；$a^3$ 则为分子的体积。

式(9-2)与式(9-3)中的溶剂作用参数 $f(\varepsilon, n)$ 则可表示如式(9-4)和式(9-5)：

$$f\left(\varepsilon, n, \frac{\alpha}{a^3}\right) = \frac{\dfrac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \dfrac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}}{\left(1 - \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{2\alpha}{a^3}\dfrac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right)\left(1 - \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{2\alpha}{a^3}\dfrac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right)^2} \tag{9-4}$$

$$g\left(n, \frac{\alpha}{a^3}\right) = \frac{\dfrac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\left(1 - \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{2\alpha}{a^3}\dfrac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right)}{\left(1 - \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{2\alpha}{a^3}\dfrac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right)^2} \tag{9-5}$$

在各向同性分子极化的情况下，式中的 $2\alpha/a^3 \cdot 1/4\pi\varepsilon_0 \approx 1$，于是式(9-4)与式(9-5)可加以简化如下：

$$f(\varepsilon, n) = (2n^2 + 1)/(n^2 + 2)[(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) - (n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \tag{9-6}$$

$$g(n) = 3/2(n^4 - 1)/(2n^2 + 2)^2 \tag{9-7}$$

如将溶质的极化能力加以忽略，即 $\alpha = 0$，则由 Lippert 等所导出的公式可简化成式(9-8)：

$$\nu_A - \nu_F = m_1[(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) - (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)] + 常数 \tag{9-8}$$

因此当以溶剂作用参数和斯托克斯频移作图可得直线关系，而从直线的斜率就可算出发光化合物基态和激发态偶极矩的差，如基态偶极矩可用其他方法测得，就可方便地测出激发态的偶极矩值。如图 9.5 所示。

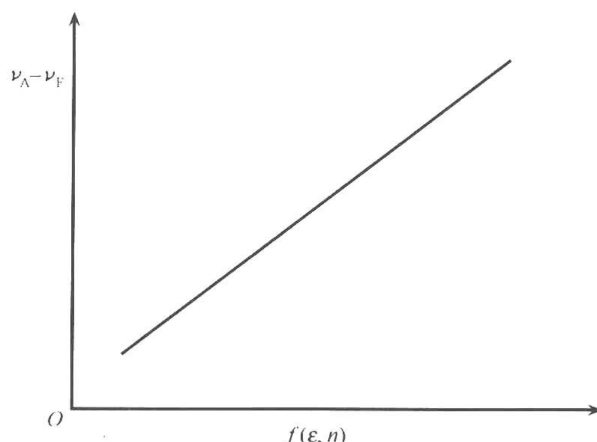


图 9.5 在一般性相互作用条件下斯托克斯频移与溶剂极性参数的关系

现在可以回过来讨论有关发光化合物的溶致动力学(solvato-kinetics)效应[17、18]。上面列出的 4 种烯酮类化合物的荧光量子产率，在所用溶剂的极性或经验极性参数$E_T(30)$值的增大过程中，化合物的发光量子产率出现了一个从小到大，又减小的过程。从溶致变色的讨论中已知：由于溶剂分子与溶质间的相互作用，而引起能量耗失所导致的峰值红移，以及由于能隙效应(能隙越小，非辐射跃迁越大)而引起的发光强度减弱是常见的，也是比较清楚的。因此对这种常见的，发光强度随溶剂极性增大而降低的现象，可称为正溶致动力学行为，而不必再加以讨论，因此要讨论的只是负溶致动力学现象，即随溶剂极性增大而引起发光强度增大的现象。首先要指出的是：负溶致动力学效应常在一些使 π-π^* 和 n -π^* 跃迁能同时发生的化合物光谱中出现。有时也可在带有双键化合物的光谱中观察到。其原因可用下列的有关效应加以解释。

(1) π-π^* 和 n -π^* 跃迁能级间的邻近效应[19](proximity effect)：许多带有 n 电子，如—N ═，═O 基的化合物，在激发时，可形成多个激发态能级，并常会出现 π-π^* 和 n-π^* 跃迁能级间的相互邻近化，这种能级间的重叠和相互作用，会引起能量的损耗，使发光量子产率降低。但由于溶剂极性对不同能级可产生不同的影响。如随溶剂极性的增大可强烈引起 π-π^* 能级的降低，但它对 n-π^* 能级的变化则影响甚小，因此当溶剂的极性逐步增大时，可使 π-π^* 和 n-π^* 能级不断分离，使原有的邻近效应的影响不断降低，也使因邻近效应而引起的能量耗损降低，于是就出现发光强度随溶剂极性增大而增大的现象。

(2) 有关带有双键化合物的负溶致动力学效应，这是因在弱极性溶剂中双键的异构化反应易于发生。然而在强的极性溶剂中时，发光分子的极化现象变得比较突出，而使双键异构化反应减少，因此，也就可出现荧光量子产率随溶剂极性增大而增强的结果。如图 9.6所示：由于在表 9.1 中所列出的化合物都是烯酮类化合物，因此就易于出现 π-π^* 和 n-π^* 跃迁的同时激发，也就易于发生如上述的邻近效应，以及由此而引起的负溶致动力学行为[20]。

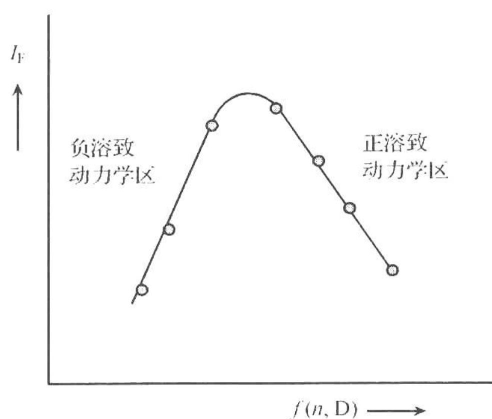
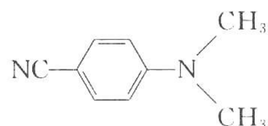


图 9.6 溶致动力学行为由负变正的变化图

9.3 光诱导电子转移及其在荧光化学敏感器工作机制中的重要性

在上述分子内共轭的电荷转移化合物中，因光照激发而引起的分子极化，可看作是分子内的部分电子转移。因为在一个大的共扼分子内，电子是离域的，这就不可能构成如非共轭的 D-A 化合物那样，经电子转移而形成离子自由基，发生的只是部分的电子转移，即电荷转移。但是在光诱导电子转移的过程中，所发生的将是整个的电子转移。这是一个十分重要的过程，无论在化学上或是在当前极其活跃的光/电转换——太阳能利用的研究中，都起到十分重要的作用。对于电子转移和电荷转移可以举出在扭曲的分子内电荷转移 TICT 现象的例子予以说明(扭曲的分子内电荷转移，可看作是由电荷转移到电子转移的一个过渡)。

扭曲的分子内电荷转移(twisted intra-molecular charge transfer, TICT)是于 1957 年 Lippert[21] 对下列化合物的溶液荧光研究中，发现该化合物具有双重荧光的现象后，经许多实验室、多年的研究后而提出的。化合物的结构如下：



可以看出上列化合物因存在强烈的推拉电子基团而具有的很强的电荷转移能力。同时在荧光光谱中可观察到有明显的双重荧光(dual fluorescence)存在。经仔细的研究发现：在短波长处的 B 带有着正常的光谱特征，而长波处的 A 带有异常的光谱行为。一个突出的表现是该发射的强度具有强烈的温度依赖性，即随着温度的升高，荧光强度会随之升高，这和正常的发光现象恰恰相反。因为一般在正常情况下，温度升高可引起热运动的加强，导致能量耗失而使荧光减弱。因此荧光随温度而升高的现象，显然不是一种正常的行为。可用式(9-9)表示：



(9-9)

1979 年波兰化学家 Grabowski [22] 等及以后德国的 Rettig[23] 等对上述化合物作了进一步研究,提出了下列的看法:

(1) 由于强烈的电荷转移可导致分子内二甲氨基的扭曲松弛。即使原来共轭的电荷转移体系,变成二甲氨基和氰基苯平面相互正交的电子转移结构。

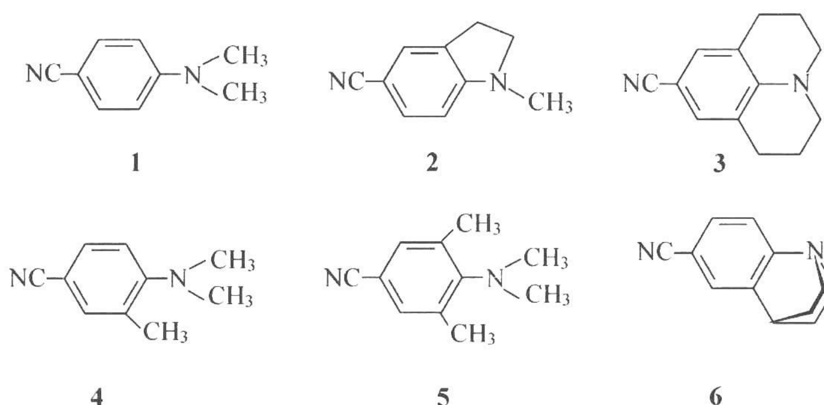
(2) 这是因强烈的电荷转移而引起电荷分离,即发生了电子转移。为保持这一分离的结果,于是就出现了扭曲的分子内电荷转移体系(twisted intramolecular charge transfer)。

(3) 这一现象被称之为 π 体系的自去偶(self-decoupling)现象,即在强烈的电荷转移过程中,导致整个电子转移,使原有的耦合(共轭)发生了破坏。

(4) 由于电子转移的发生可引起分子内荧光的自猝灭(fluorescence self quenching)。但由于分子热运动可引起上述垂直正交平面离开正交,于是在升温引起的分子热运动,导致两个正交平面的电子云离开"结点"发生电子云的部分重叠,于是就出现了所谓反常的温度效应。

上述结果表明,在发光化合物中引入推-拉电子取代基,可以增强分子内的电荷转移和分子的极化能力,它在一定程度上有利于增大发光强度。但过强的电荷转移,将导致电子转移的发生,并随之发生上述 π 体系自去偶的结果,引起荧光的猝灭,显然这对提高化合物的发光是不利的。

为了确认上述化合物分子在受光激发后双重荧光的出现和分子发生了扭曲的电子转移态 TICT。曾合成出一系列的化合物,并仔细的研究了它们电子光谱中的 A、B 两类谱带,得到了明确的结果。这些化合物有



可以看出在上列的化合物中:化合物 **1** 为原初化合物,应能呈现双重荧光(A、B)。而化合物 **2**、**3**[24] 则由于二甲氨基的平面因受固定而不能扭曲,因此光谱中仅能观察到正常荧光(B),而化合物 **4**、**5** 和 **6** 则因在氨基的邻位引入受阻基团使平面不能实现,因此只能以扭曲形式存在,于是它们在光谱中仅能看到扭曲的反常荧光(A),而不能看到正常荧光(B)。如图 9.7 所示。

这些结果充分表明化合物 **1** 出现双重荧光的原因是由于分子中的二甲氨基发生了扭曲松弛,使分子内强烈的电荷转移变为电子转移,引起分子中二甲氨基与氰基苯平面的正交化所致。如图 9.8[22] 所示。

要指出的是,这是一个自发进行的过程,只要分子内的电荷转移达到一定大的程度时,这种自动去偶的扭曲过程即可发生。因此也被称为绝热的光化学反应。有关 TICT

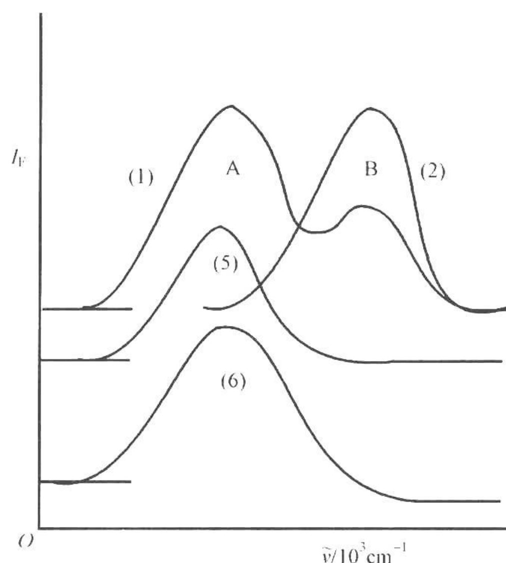


图 9.7　不同结构 *N*, *N*-二甲基氰基苯胺的荧光光谱

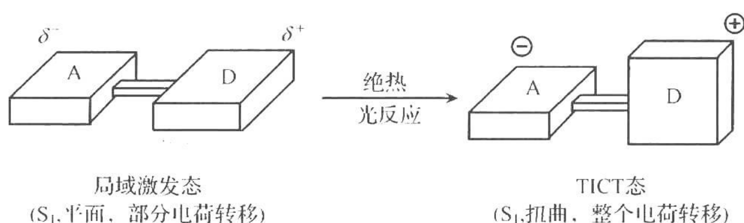


图 9.8　TICT 的扭曲示意图

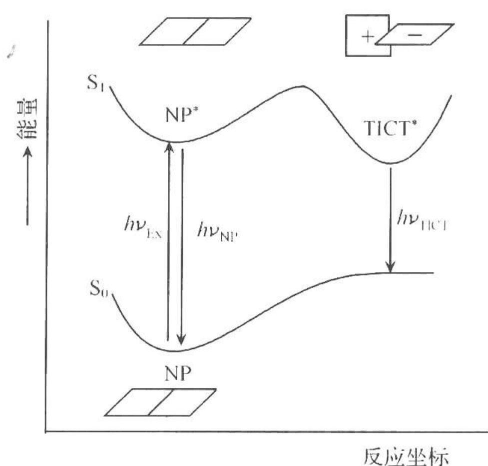


图 9.9　TICT 化合物基态与激发态的势能图

化合物在激发条件下的势能曲线变化如图 9.9 所示。

电子转移可导致荧光猝灭可清晰的从电子转移给体与受体间的转移能级关系图中看出。即电子给体在光照激发后，形成给体激发态，激发态经辐射衰变回到基态，而释出光。

但是当激发的电子给体附近，存在有电子受体，而二者间发生电子转移的自由能变化、能够满足过程的进行，则电子转移就能发生，而导致荧光猝灭。如图 9.11 所示。

比较图 9.10 与图 9.11 就可清楚地看到：当电子转移发生时，荧光辐射衰变过程不再存在，而出现荧光猝灭，同时使电子给体与受体分别形成正和负的离子自由基，如图 9.11 所示。

电子转移是化学研究中的一个古老问题，即所谓的氧化与还原过程。电子给体实际上就是还原剂，而受体就是氧化剂。因此作为电子给体就有所谓的氧化电位 E_{ox}，而电子受体就有所谓的还原电位 E_{red}。如果二者间满足如下关系：

$$\Delta G_0 = E_{ax} - E_{red} < 0 \qquad (9\text{-}10)$$

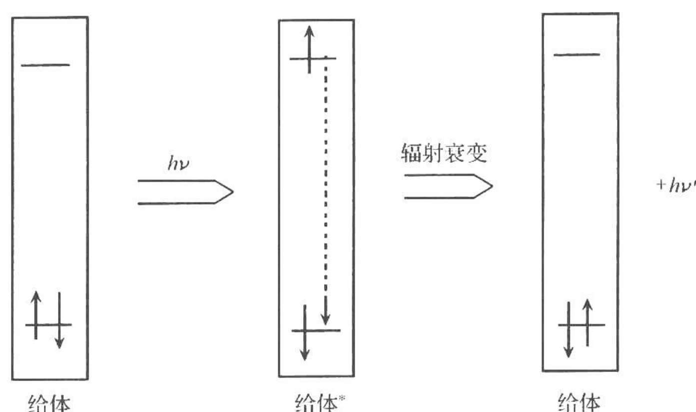


图 9.10　电子转移给体能级关系图

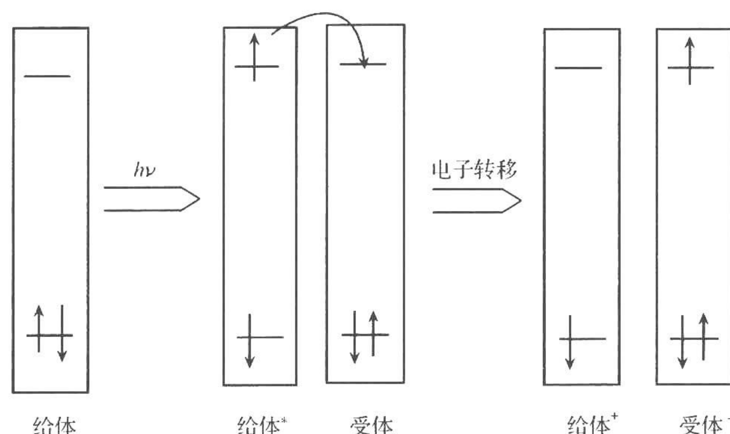


图 9.11　电子转移给体与受体间的能级关系图

则氧化还原程就可发生,即电子转移过程就能实现。而在光诱导的电子转移过程中,情况是一样的,只是在式(9-10)中需要添加一项由光所提供的能量贡献。这就是所谓的 Rehm-Weller[25]公式:

$$\Delta G_0 = E_{ax} - E_{red} - \Delta E_{0,0} - C \tag{9-11}$$

式(9-11)中的 $\Delta E_{0,0}$ 就是受激分子基态与激发态间的能差,或为激发分子的 LUMO 与 HOMO 间的能差。显然这就是所谓"光诱导 photoinduced"或"光帮助 photoassisted" 为电子转移所提供的能量贡献。式(9-11)中 C 代表的是与特定电子转移对中的库仑作用和熵变相关的常数项,一般数值不大,约在 0.1eV 附近。而如由式(9-11)计算得到 $\Delta G_0 < 0$,则就满足二者间的发生电子转移的条件。

必须指出,由 Rehm 和 Weller 所提出的电子转移公式,虽在实验中,可对大量给体与受体体系电子转移过程的能否发生,给以预示。但这一公式并非是具有明确理论基础而严格推导的结果,应当说它只是一个经验性的公式。对于这种情况,直至 1992 年诺贝尔化学奖获得者 Marcus 所提出的对于在化学体系中电子转移反应理论出现后,才得到根本的改变。

有关在化学过程中、电子转移的 Marcus[26]理论与 Rehm-Weller 经验结果的不同,主要表现在电子转移过程的反应速度常数 $\lg k$ 和电子转移驱动力 ΔG_0 间的关系方面。这可从下列的作图中看到两者的区别。

从图 9.12 中可以看到，在电子转移的反应速度常数和驱动力 ΔG_0 的关系作图中，二者最大的区别在于：按 Marcus 理论作图，上述的关系曲线应表现出一个反转区，即当驱动力 ΔG_0 变得越来越负时，会出现了反应速度常数 $\lg k$ 的降低，形成了一个所谓钟罩状的结果。但在实际上，从大量的“电子转移对”所得到的 Rehm-Weller 经验公式所作图中，则观察不到这种下降的趋势。这一理论与实践结果的不符，延续到 20 世纪 90 年代。直至 Closs[27,28] 等通过将给体(D)、受体(A)经非共扼连接体(L)组织，构成了一系列(给体与受体的)超分子化合物 A-L-D 后，才使由 Marcus 所提出的理论，得到了确切的证实。如下图：

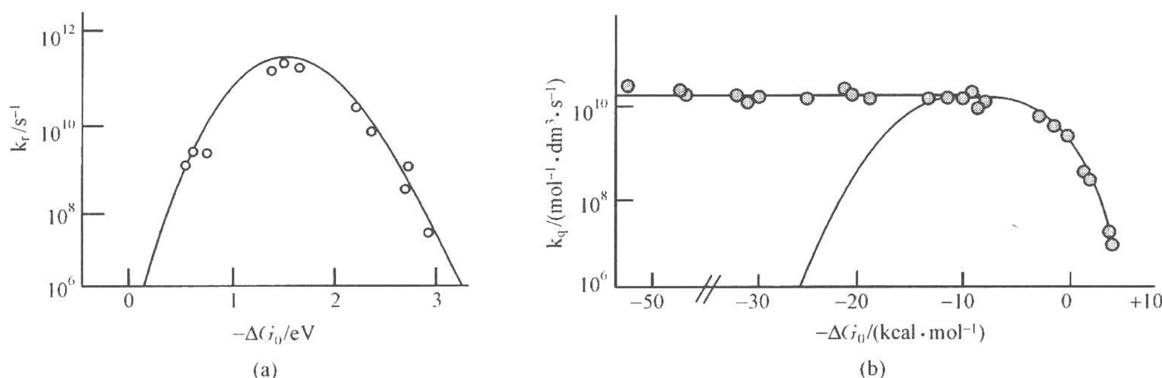


图 9.12　Marcus 理论(a)与 Rehm-Weller 经验结果(b)的区别

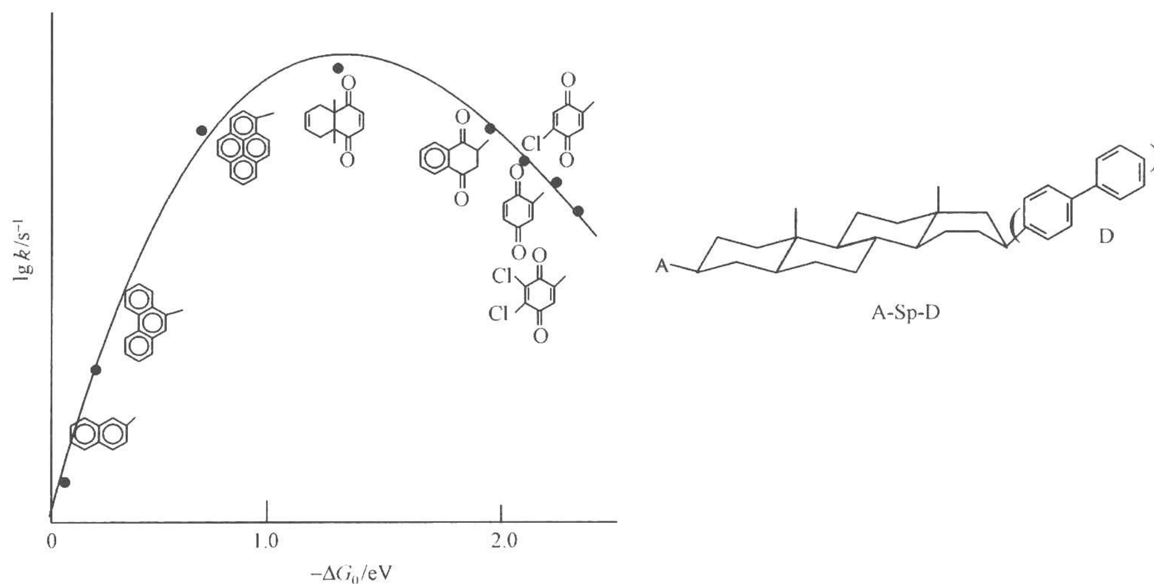
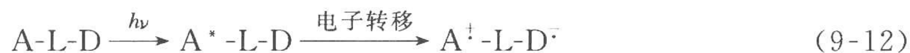


图 9.13　以系列 A-L-D 化合物的 ΔG_0 与速度常数 $\lg k$ 间的作图

图中可清晰地看到由 Marcus 理论所预示的结果，即随着驱动力 ΔG_0 变得越来越大(越负)时，出现了反应速度常数 $\lg k$ 的降低。

关于通过利用超分子化合物 A-L-D 解决了 Marcus 理论长期来理论与实践结果不符的困难，主要是因在电子转移过程中存在着因构型变化而产生的重组能 λ。超分子化合物 A-L-D 通过分子内的电子转移形成了两个处于同一分子中的两种离子自由基，如式(9-12)所示：



$$\text{A-L-D} \xrightarrow{h\nu} \text{A}^{*}\text{-L-D} \xrightarrow{\text{电子转移}} \text{A}^{\dot{+}}\text{-L-D}^{\dot{-}} \qquad (9\text{-}12)$$

用势能面图则可表示为

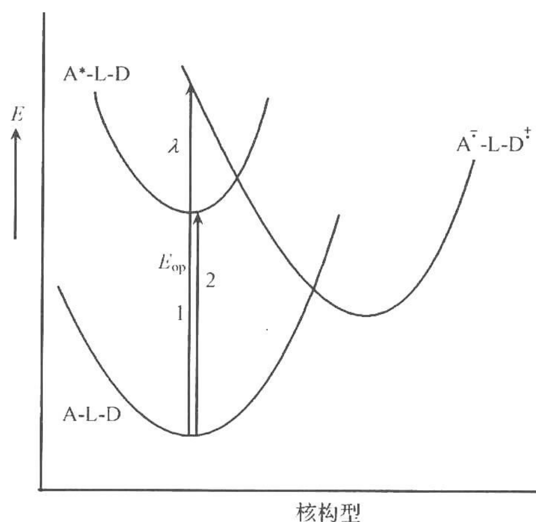


图 9.14　超分子化合物 A-L-D 的基态、激发态 A^{*}-L-D 以及离子自由基 $A^{\dot{-}}$-L-$D^{\dot{+}}$ 的势能图

图中可以看出,离子自由基 $A^{\dot{-}}$-L-$D^{\dot{+}}$ 与激发态 A^{*}-L-D 间的重组能 λ 是当电子给体 D 与受体 A 二者被组合在超分子化合物内所具有的。如果 D 和 A 间并无适当的价键相连,则当它们间发生电子转移后,由于分子的自由扩散,将无法对上述重组能予以确定,动力学常数与驱动力间的关系也就不能符合 Marcus 理论所预示的结果。

按照 Marcus 的理论,以及速度常数与活化能 $\Delta G^{\neq}$ 的 Arrhenius 公式,可以将活化能与反应的驱动力 ΔG_0结合成下式:

$$k_{\mathrm{ET}} = \nu_{\exp}(-\Delta G^{\neq} / RT), \qquad \lambda = \lambda_{内} + \lambda_{外}$$

$$\Delta G^{\neq} = (\Delta G_0 + \lambda)^2 / 4\lambda \qquad (9\text{-}13)$$

式中,k_{ET}为电子转移的速度常数;λ 为重组能,它可分为内重组能和外重组能等两项;$\Delta G^{\neq}$ 为活化能;ΔG_0 则为过程自由能的变化。

所谓的反应活化能应是,A^{*}-L-D 经电子转移而形成离子自由基 $A^{\dot{-}}$-L-$D^{\dot{+}}$ 过程中所需克服的势垒。而驱动力则应为过程中的自由能变化。如图 9.15 所示。

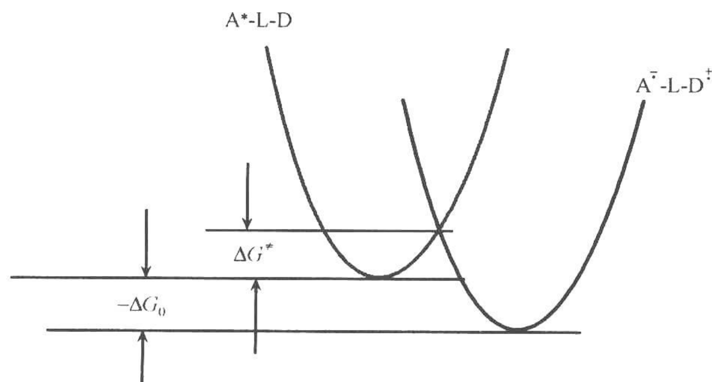


图 9.15　以抛物线势能面来表示热的电子转移反应

于是就可从图 9.16 来看，当一系列的电子转移过程中，随反应驱动力 ΔG_0 的不断增大，反应活化能大小的变化情况。

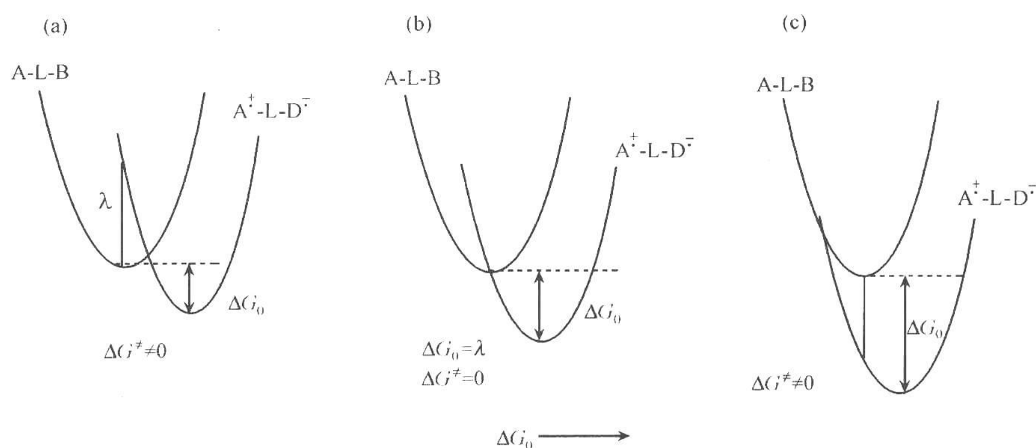


图 9.16 利用电子转移的抛物线反应坐标说明 ΔG_0 的变化

图中可清晰地看到：随着反应驱动力 ΔG_0 的不断增大，反应活化能在经过一个极小($\Delta G^{\neq}=0$)后，又继续增大，出现了如图 9.17 所示的钟罩状变化趋势，呈现出所谓的反转区。

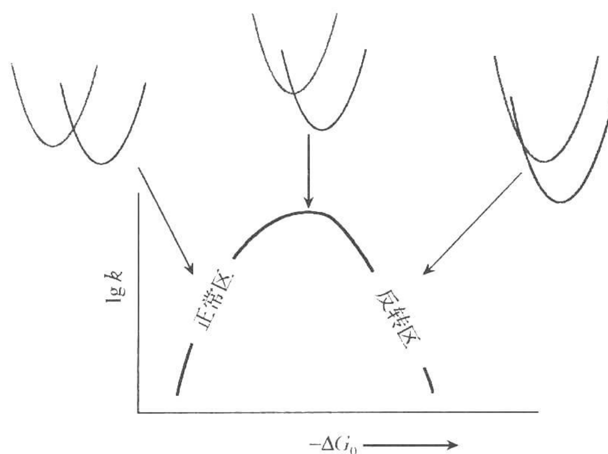


图 9.17 以 lg$k$ 对 ΔG_0 作图

在对光诱导电子转移问题作了原理性讨论的基础上，可了解到通过光诱导的电子转移(PET)可引起发光分子的荧光猝灭，或通过适当的竞争过程而引起荧光的增强。所有这些，都有可能使之应用于敏感器的研究，使传感体系中的荧光部件作为报告器，为我们在检测外来物种的过程中起到灵敏的指示作用。

9.4 荧光化学敏感器(或称传感器)的研究

对作为一种分子器件的荧光化学敏感器，它所包含的部件可用"3R"来表示[29]。所谓的 3R，就如图 9.18 所示的分子识别部件(recognize)、替续器部件(relay)以及报告器部件(reporter)等。

正是由上述三者构成了一个，可用以识别外来物种，并能在识别(或捕获)外来物种

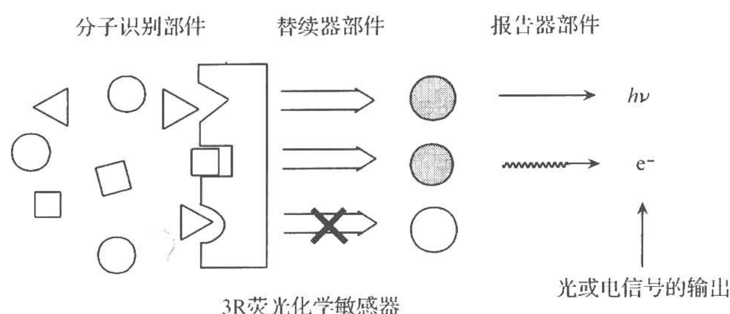


图 9.18 荧光化学敏感器的 3R 图

后，通过器件内的相关机制，将捕获物种的事实传递外出，使人们得到有关的输出信息。这就是这里所讨论的——荧光化学敏感器的基本工作状况。下面将对它们进行分别的讨论。

9.4.1 报告器

报告器的功能是通过它将器件获得的信息传递外出，使人们能及时、迅速地了解器件所捕获的材料，以便于能及时地对情况有所反应。虽说它在 3R 模式的传感器中作为一个独立的部分，但在对它的讨论中，往往离不开替续器的工作。这是因后者对器件的报告过程以及报告器是否能及时而准确的工作，起到重要的控制的作用。因此，在对报告器的讨论中对替续器完全置之不顾是不可能的，而必须有所涉及。当然，替续器作为传感器的一个独立部分，有对其作独立讨论的必要，包括替续功能的原理和机制等问题(其中有关 PET 机制已在上一节中做过介绍)。对于一种用于分析、检测外来物种用的传感器件，最重要的指标是它们的选择性和灵敏度。而决定器件对外来物种选择和识别能力的部件则是器件的接收器部分，它最重要的指标是器件对检测物种识别能力的专一性。而器件的灵敏度如何则取决于器件的报告器，或准确地说取决于器件的替续器和报告器二者的结合。其主要指标则是它们当接收器获得微量外来物种的同时，就能使报告器快速而灵敏的向外传递信息，并进而能和接受体相配合，实现定量分析的测定。报告器输出检测所获得的信息，可通过不同的方式，包括采用不同的物理或化学参量的变化等。最常用的物理化学参量是体系的发光行为和电化学行为的变化，其中尤以发光行为的变化居多。由于信息的输出涉及两个步骤:一是替续器的工作机制，二是报告器的发光行为的变化(或其他报告方式的)。因此，传感器灵敏度的大小，也就取决于该两部分工作效率的总和。一般说来，替续器的工作机制大多为分子内、部件间的电子转移、电荷转移或能量转移等过程。由于接收器部件在接纳外来物种后，可引起体系中某些转移过程的能力发生变化，于是就引起报告部件的发光(荧光增强或荧光猝灭)或其他物化参数的改变，从而给外界提供相关的信息。显然，报告器的发光或其他参量变化的幅度大小和所选报告器部件的物化特性有关，如它们的荧光量子产率、氧化还原电位等，于是就存在如何对这些部件进行选择和实现彼此间合理的配合等科学问题。

对于报告器，目前存在的主要问题是可采用作为信息输出报告器(reporter)的材料，无论是发光的或以其他形式表达的，都为数甚少，可用的体系数量非常有限，这就大大妨碍了敏感器对于可用材料的合理选择。为促使体系灵敏度的提高，因此亟待发展新的品

种。在发展新的报告器时，如仍以发光作为体系向外传递信息的主要形式，则首先要解决的是合成新的发光物种作为报告器部件，这就需要搞清化合物发光及其变化的机制，特别要阐明当外来物种引入时如何影响化合物的发光行为，即搞清引起报告器分子发光之所以增强或为何猝灭的控制机制。一般说来，目前用作为报告器的发光化合物有以下两类：稠环类的芳香化合物以及分子内共轭的电荷转移化合物。

稠环类芳香化合物由于其刚性平面结构，因此具有较强的荧光发射。同时由于它们电子的离域特征，常被看作能容纳大量电子的场所，可用作为良好的电子受体。正是由于存在着上述的两个特点，因此如在体系中引入电子给体基团如氨基等就有可能组成如图 9.19所示的发光控制体系。

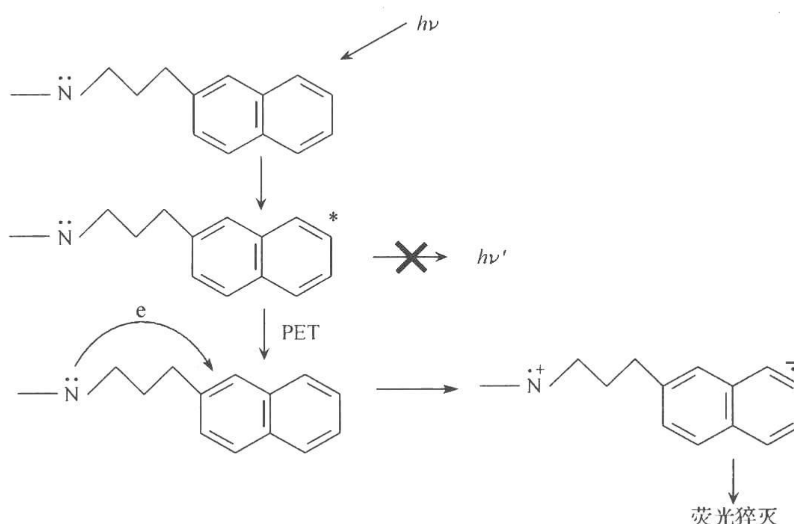


图 9.19　分子内的电子转移体系引起荧光的猝灭

即芳香稠环发色团在受光激发后，由于分子附近存在着电子给体基团如—N，则激发了的芳香发色团会因与附近电子给体间发生光诱导的电子转移(PET)，而使其荧光猝灭。但是当体系中引入了能和电子给体相作用的外来物种——包括金属离子或其他化合物，使电子给体中的电子，因和外来物种的作用，而不再向芳香基团发生电子转移，在这种情况下，激发的芳香基团就会发射荧光，而传递出体系内有外来物种进入的信息。如图 9.20 所示。

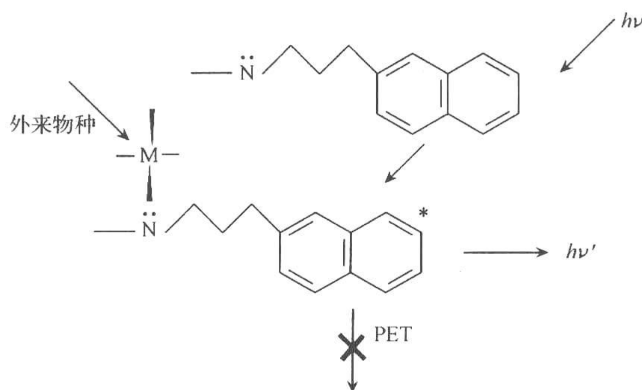


图 9.20　引入外来物种导致荧光增强的机制

另一类发光物种——是分子内共轭的电荷转移化合物。对于这类化合物，由于它们在激发条件下，可引起较大程度的分子极化，并通过辐射衰变而释出荧光，如图 9.21 所示。

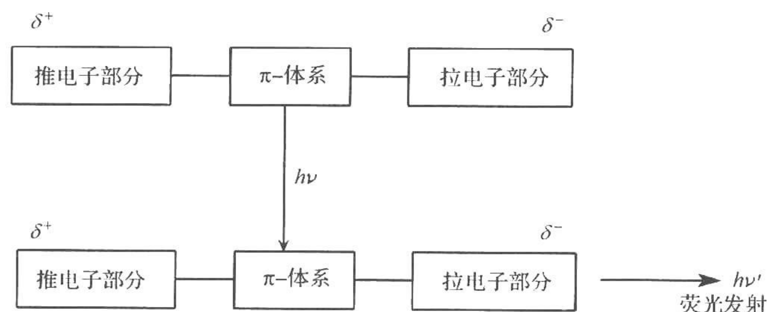
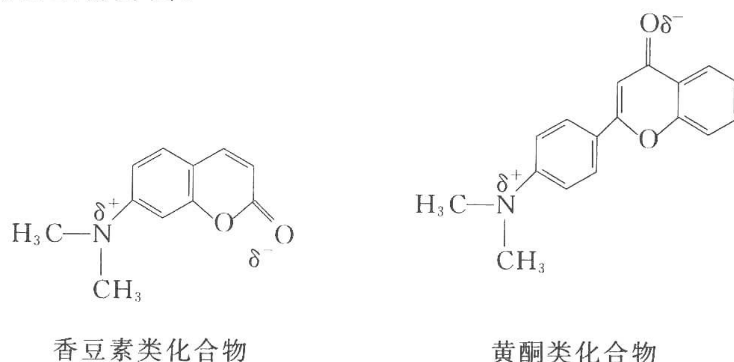


图 9.21　分子内共轭的电荷转移化合物发光机制

可以看出：这类发光化合物分子内存在着“推电子”和“拉电子”两个部分。如以下列香豆素或黄酮类的衍生物为例：



它们都以 *N*,*N*-二甲氨基作为推电子的基团，而其另一侧，则分别以内酯或羰基基团等为拉电子基团。对于这种具有推-拉电子能力的分子内电荷转移化合物，在利用它们作为“报告器”时，就存在两种不同的与替续器连接的方式。即替续器可以连于发光化合物的拉电子一端，也可连于推电子的一端，如图 9.22 所示。

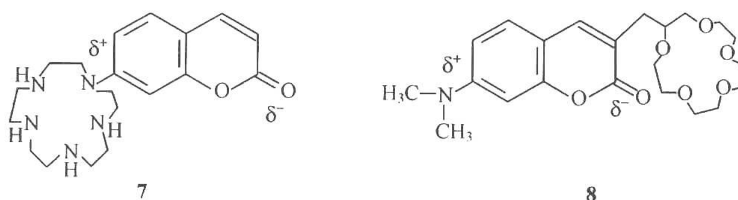


图 9.22　以香豆素衍生物为报告器时替续器的两种不同连接方式

从图中可以看出，左边的香豆素衍生物 **7** 是以推电子基═N—为替续器，并与接受体相连接，而右边的另一种香豆素衍生物 **8** 则以内酯的═O 基为其替续器并在 3 位处连有接受体。两种化合物所含有的用以检测外来物种的接收器是：**7** 为环状的多亚乙基多胺，而 **2** 则为冠醚型接收器。由于上述的两种接收器具有不同的结构，因此，它们所接纳的金属离子也有所不同，如 **7** 接纳的应是过渡金属离子，而 **8** 则能接纳碱金属或碱土金属离子。但由于它们都带有正性电荷，因此它们的引入必将导致发光化合物原有的电荷密度分布发生变化，从而引起化合物发光行为的改变。使传感器达到能识别外来物种分子，并

将识别信息传输外出的目的。

有关用作识别和捕获外来物种的接受体的研究，是超分子化学、分子识别研究中的基本问题。1967年由上面提到的3位诺贝尔化学奖获得者之一——Pederson[30]发现了冠醚，就是一种由人工合成的接受体。冠醚的出现强烈地刺激了化学家的想象力，并在此后的20年中，发展出所谓的“凹面-取向化学”[31,32](concave-oriented chemistry)及继而发展起来的“主-客体”化学(host-guest chemistry)等。一系列能够识别具“凸出形状”客体分子(convex molecule)的主体化合物，即具不同凹面结构的化合物(concave molecular species)，大大丰富了这一研究领域。与此相类似的有含氮大环化合物(aza macromolecule)，氮杂冠醚化合物(aza crown ether) 以及环芳类(cyclophane)化合物等。另一类得到广泛研究的接受体是环糊精[33](cyclodextrin, CD)类化合物，它们是一类环状的齐聚糖化合物，通常用的有α、β和γ类型CD之分。它们分别由含6个、7个和8个葡萄糖残基所组成，其内腔半径分别约为5Å、6.5Å和8.5Å，平均深度均为8Å。由于其内腔是由C—H和含氧葡萄糖环所组成，因此内腔相对疏水。CD化合物的特征是它能接纳在尺寸上与之相近的疏水化合物分子，从而构成所谓的包结络合物(inclusion complex)。由于CD化合物在光化学上是惰性的，因此，如将它用作荧光化学敏感器的组分之一，就必须对它进行必要的化学修饰，以实现化合物对光的敏感。天然的接受体，如不同的酶，一般都是非常复杂的分子体系，但它们在对外来分子(不同底物分子)的识别上和人工合成的简单接受体系相类似。当然，它们在实现分子识别的作用力上也比合成体系要复杂许多。人工合成的与CD化合物相类似的体系还有杯芳烃类化合物(calixarenes)，它们也是一种重要的封装型配体(encapsulation ligand)。

接收器的设计和合成：由于接收器涉及传感器工作的专一性和选择性，因此，它是决定传感器效率高低、质量好坏的重要关键部件。接收器的设计，显然应和接收器所拟接受物种的结构和性质相关。要提高接收器对物种识别的选择性和专一性，就需要人们向自然界学习。在自然界中，我们看到的有关分子识别问题(如酶和底物间的作用)大多为多点式的识别模式，即利用多种相互作用力的协同进行工作，使主体和客体间可通过多点间的相互作用而结合，从而大大的提高识别中的选择性和专一性。目前，有关接收器的结构设计同样还处于简单的状况。设计的接收器多数是采用所谓的单点识别模式，即仅以一种相互作用力来驱动主体和客体间的结合，当然，这种接受体的设计、合成相对都较容易，但其选择性也不会太高。可以看出，有关对这类体系的研究，虽然难度甚大，但它对传感器专一性和选择性的提高大有帮助，应成为今后新型敏感器研究的重要方向。

9.4.2 替续器

传感器中的另一重要部件——替续器，早已为研究人员所认识，它在传感器中，虽常用作为接受体与报告器间的连接部分，但决非是无关紧要的，而是起到了带有制动(trigger)或中继(relay)作用的重要部件。替续器的研究、运用应看作是在荧光化学敏感器设计中，研究人员光化学研究水平的重要体现。如何巧妙的运用和发挥我们的光物理知识，将在对替续器的设计中充分表现出来。在对有关报告器问题的讨论中已对替续器问题有所涉及，特别是如何利用各种不同的光诱导过程，如电子转移、电荷转移、能量转移以及其

他光化学和光物理变化，从而给予报告器的发光及光谱行为提供准确而可靠的影响，进而使传感器的发光行为产生某些特征性的变化，是替续器研究中的关键所在。

9.4.3 接受体的原理和设计

从上面简单的讨论中可以看出：荧光化学敏感器的研究，确实还处于较初级的阶段，值得作进一步深入的研究工作。下面拟从有关不同类型分析物种的角度出发，结合具体器件，对荧光化学敏感器作进一步的讨论。

1. 阳离子接受体

有关对阳离子物种的识别问题可以提及的是 Pederson[30]于 1967 年报告了冠醚化合物的合成及其配位化学，和随后的 Lehn 等[32]发表了穴状物(cryptand)的阳离子配位化学工作。这使人们对周期表中的第ⅠA 和第ⅡA 族金属阳离子以及铵盐离子的配位化学问题产生了广泛的兴趣，并在此基础上推动了阳离子识别的研究，成为超分子化学中一个相当成熟的领域。在接受体化学研究的发展过程中，大环结构化合物(如冠醚类化合物)具有特殊的意义。它不仅自身可以作为接受体用以识别碱金属和碱土金属离子，而且还可在它的基础上，进一步的修饰包括支化和桥键化等，以实现有更强结合能力的穴状结构接受体。如图 9.23 所示。

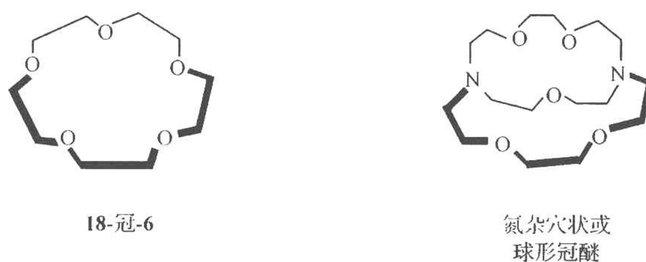


图 9.23 冠醚类化合物

因此，可以看出：冠醚化合物的出现不仅是发明了一类新的化合物，而且为人工合成分子接受体的可能性打下了概念性的基础。

作为接受体的冠醚类化合物主要是用来识别碱金属、碱土金属以及镧系金属离子[11]，这可用软、硬酸碱理论来加以解释。因为上列的碱金属、碱土金属包括稀土金属离子在内，都属于硬酸，因此它们倾向于和冠醚中的氧(属硬碱类化合物)作用成“键”，大环冠醚化合物具有二维的内腔，而球状冠醚则为三维的空穴体系。在对上述两类体系的阳离子交换动力学研究中发现：后者的交换速率较前者的要低几个数量级。这清晰的表明后者所形成的配合物，有着比前者大得多的稳定性。

当以冠醚类化合物为传感器中的接收器或识别部件，如何考虑使之与报告部件相连接，从而构成具有实用价值的荧光检测器件，在前文已作过讨论，这里不再赘述。可以列出以下两个例子予以说明。

由于黄酮类化合物是一类具有良好发光能力的化合物，而结构中的羰基基团则可成为敏感器在接受金属离子后、影响发光的枢纽部分[34,35]。因此，合成一种能和金属离子

相配位的冠醚配体，并使之和上述发光化合物的羰基间能相互靠拢的新化合物，就有可能得到一种冠醚型检测碱金属或碱土金属离子的敏感器件。如图 9.24 所示。

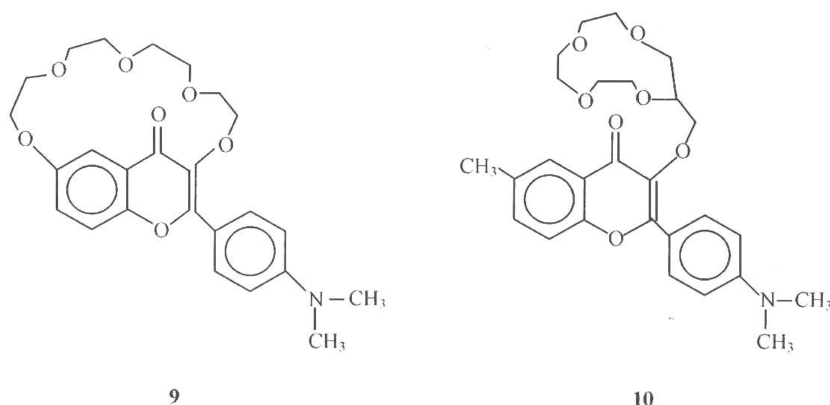


图 9.24 黄酮类化合物结构示意图

可以看出，这类冠醚化合物是以黄酮类衍生物为发光基团，并在该分子的一端或两端联以醚链形成了不同类型的冠醚类发光化合物。由于黄酮化合物的 *N*,*N*-二甲基氨基为强烈的推电子基，而羰基部分则为拉电子基，构成了一个分子内的电荷转移化合物。如冠醚环捕获了碱金属或碱土金属离子后，则所带的正电荷将促使分子拉电子部分的强化，于是就可改变黄酮分子的分子内的电荷转移程度，导致化合物发光行为变化。对于化合物 **9** 还发现其冠醚部分在络合金属离子时，黄酮的羰基也参与了络合，这就使黄酮的拉电子部分得到进一步的强化。化合物 **10** 是一种具有套索醚[35]（Lariat ether）结构的传感器。类似的传感器还有以香豆素、芪[36]等化合物的衍生物为发光体的套索醚化合物，如图 9.25的结构：

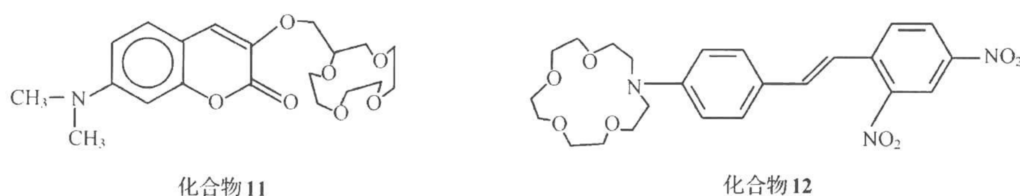


图 9.25 套索醚类化合物

除作为硬酸类金属离子配体用的大环冠醚和氮杂冠醚等化合物外，另外在结构上类似的大环化合物如多氮杂[37,38]和多硫杂的大环配体，它们可对过渡金属离子等“软酸”物种进行识别。其结构如图 9.26 所示。

但值得注意的是，过渡金属离子在结构上和碱金属及碱土金属离子有很大的不同，后者一般只具有球形的结构，因而不同碱金属及碱土金属离子间的差别主要反映在不同的离子半径和不同的价态，然而作为软酸的过渡金属离子，相对于硬酸离子，有着完全不同的情况，例如，它们有不同的价态、不同的电子构型以及不同的配位数等。因此，要合成用于过渡金属离子的接受体，不仅只是“软”,“硬”的关系问题，而必须还要在构型上考虑：如何实现和这类金属离子间最佳的构型互补。这就表明对这类离子的检测和接受体的设计，并非方便易行。因此，在设计这类接受体时，必须具体明确：拟识别金属离子的确定价态，如一价或二价的离子等。因为不同电价的过渡金属离子可以有不同的电子构型和配

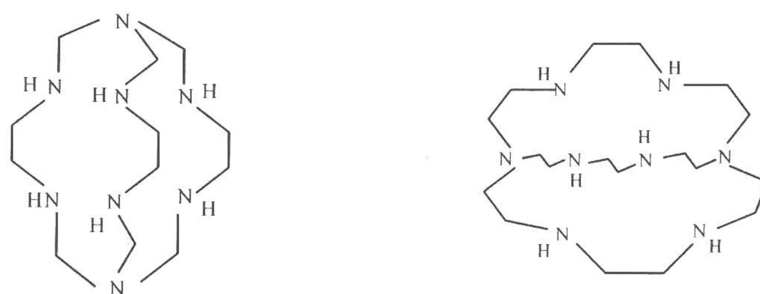
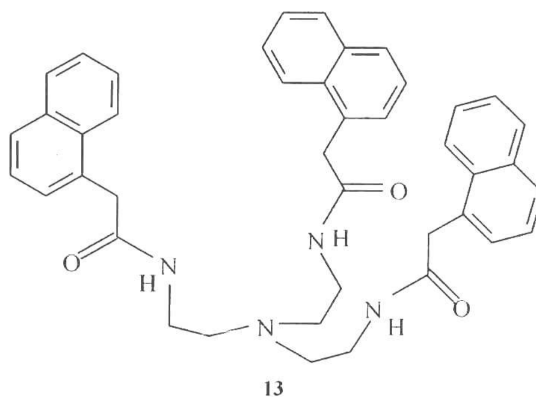


图 9.26　多氮杂环类大环配体

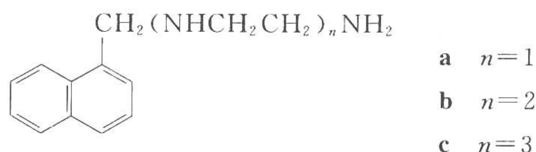
位数，只有在确定了底物结构的基础上，方能对作为配体的接收器化合物进行合理的设计和合成。由于上述原因，对过渡金属离子接受体的设计，往往不限于采用环状或穴状结构的接受体系，而应在较宽的范围内对接受体结构进行考虑，例如，用三爪状结构的化合物。即使在用环状化合物时，也应避免用刚性结构的体系，而尽量采用具柔性链的化合物，使之易于与具有不同作用位点的不同过渡金属离子相配合。下面列出的是一种具三爪状结构的接受体[39] **13**。



可以看出：由于这类三爪结构中氮原子的分布位置，能很好的和具有四面体电子构型的金属离子，如 Cu(Ⅰ)离子相对应。因此它就成为能很好识别 Cu(Ⅰ)离子的良好接受体。

另一个例子是用链状多胺类化合物作为传感器的接受体，用以识别和接纳金属离子。这类传感器化合物和冠醚或环糊精等具有确定形状的接受体不同，是属于结构形状不够确定的接受体体系，包括如链状多胺(多乙烯多胺)或链状多醚[40]（聚乙二醇）类等。它们在文献中报道不多，研究较少。

一类这样的荧光化学敏感器有如下结构[41]：



它是在萘的 α 位上连有多胺类链状化合物。由于链的柔顺性，因此，可考虑能和过渡金属离子相配合，以至可达进行识别的目的。它们的结构（和合成步骤）如图 9.27 所示。

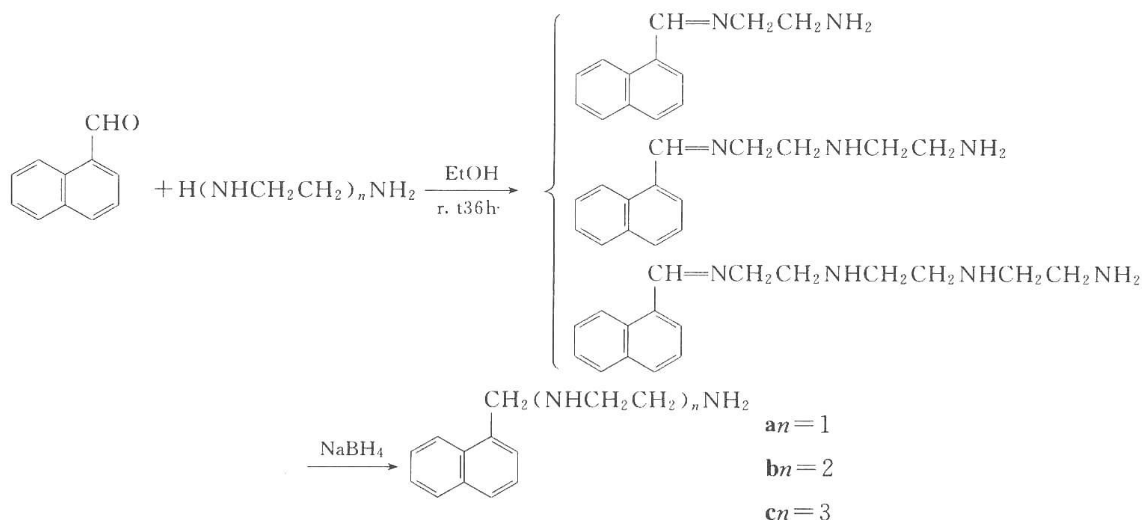


图 9.27　一类链状多胺敏感器分子的结构与合成步骤

将上述化合物溶于不同的溶剂中，引入锌离子（乙酸锌）就可从吸收光谱和荧光光谱中明确的观察到化合物的吸收和荧光强度的变化。同时在加入不同浓度离子的滴定曲线上，可以看到明确等当点的出现。在乙腈中对 $n=1$ 化合物，其当量比为 1∶1。十分有趣的是 $n=3$ 的化合物，当处于乙腈中，其当量比为 1∶1，而将溶剂改为乙腈加水（4∶1）时，则当量比成为 1∶2。说明在不同溶剂中，它们的络合关系发生变化，一个可能的 1∶2 结构形式如图 9.28 所示。

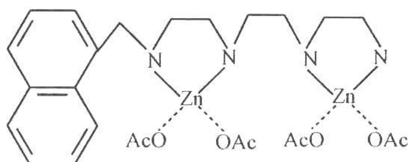


图 9.28　化合物（$n=3$）和乙酸锌可能的配位结构

更为有趣的是当将乙酸锌改为氯化锌时，在当量比为 1∶1 的乙腈溶液中，继续加入和提高锌离子浓度时，可在荧光光谱中观察到萘基激基缔合物发光峰的出现，这表明在这种情况下，配合物的形状发生了另一形式的变化，而且这和所带的阴离子特性有一定关系。它可能的结构形式如图 9.29 所示。

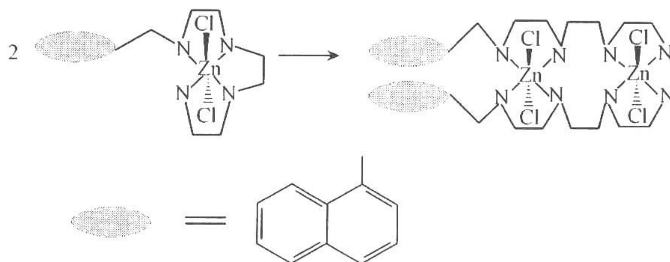


图 9.29　化合物（$n=3$）和氯化锌络合出现激基缔合物的可能结构

从图 9.30 中以看到，随溶液中锌离子浓度的增高，萘单体的发射强度（335nm）逐步下降，而长波处出现的激基缔合物发光峰（410nm）则不断增强。

还有一类以氨基硫脲作为识别基团的镉离子传感器 **14**[42]，由于传感器分子内柔性链

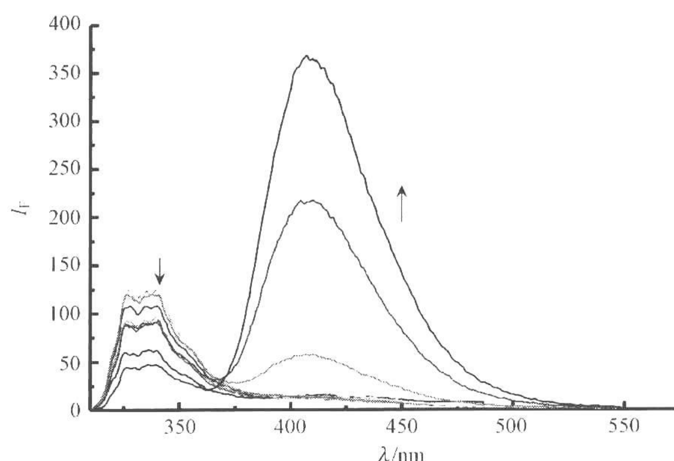
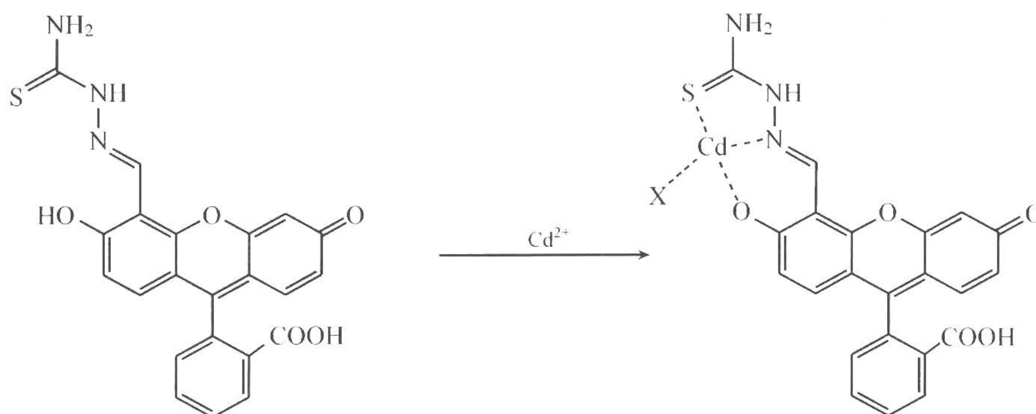


图 9.30　化合物($n=3$)在乙腈溶液中荧光强度随氯化锌浓度的变化

的运动，所引起非辐射衰变而消耗大量的能量，致使化合物(8)只有很低的荧光量子效率。但当加入了镉离子后，其与氨基硫脲的络合增强了结构刚性而减弱非辐射衰变，从而引起荧光的增强。



2. 阴离子接受体

阴离子接受体的设计和合成具有高度的挑战性。阴离子物种在化学和生物过程中，起到十分重要而基础性的作用。因此，对有关接纳阴离子物种接受体的设计和合成，以及有关阴离子识别问题的研究等，近年来已出现了多篇评论性的文章[43]。阴离子物种在生物体内几乎是无所不在的。它们可起到携带基因信息的功能(因 DNA 为聚阴离子)，同时很多酶的底物及辅助因子(co-factor)也是阴离子的。一个为人们所熟知的例子[44]：羧基肽酶 A(carboxypeptidase A)就能和多肽的 C-端羧基(阴离子)通过形成精氨酸-天冬氨酸盐桥配位而结合，并催化其残基发生水解。这里涉及的，显然也是阴离子的识别问题。此外，阴离子还在医药，催化等领域内起到重要作用。由于过度使用磷肥、氮肥(磷酸盐和硝酸盐)以及由它们所引起河流的过度营养化(eutrofication)问题[45]，以及由硝酸盐代谢而引起的致癌作用[46]等与环境污染和治理密切相关的课题，显然也和阴离子的识别与检测等相关联。

对阴离子识别的问题，与阳离子识别相比较，所存在差别和难度有：

(1) 由于阴离子有着比等电荷的阳离子更大的离子半径 r(表 9.2)[47]，因此阴离子有着比阳离子更低的电荷和半径比 e/r 值。这意味着：阴离子的静电相互作用的过程中，将比具相同电价阳离子的效率低。

表 9.2 等电价阳离子和阴离子半径的比较[47]

阳离子	离子半径 r[A]	阴离子	离子半径 r[A]
Na^+	1.16	F^-	1.19
K^+	1.52	Cl^-	1.67
Rb^+	1.66	Br^-	1.82
Cs^+	1.81	I^-	2.06

(2) 环境 pH 的大小可对阴离子产生一定的影响。如在酸性条件下，阴离子可发生质子化而丧失其作为阴离子的存在。因此，在设计识别阴离子接受体时必须注意实际应用中的 pH 窗口。

(3) 一个值得注意的问题是，阴离子可有十分不同的几何形状，它不像阳离子物种具有相对简单的几何外形，如球形、四面体形或八面体形等结构。而阴离子的外形则可以是多种多样的，如表 9.3 所示。

表 9.3 阴离子所具有的不同几何形状

球形结构 F^-，Cl^-，Br^-，I^-	四面体 PO_4^{3-}，VO_4^{3-}，SO_4^{2-}，MoO_4^{2-}，MnO_4^-
线形结构 N_3^-，CN^-，SCN^-，OH^-	八面体 $[Fe(CN)_6]^{4-}$，$[Co(CN)_6]^{3-}$
三角平面 CO_3^{2-}，NO_3^-	复杂结构 双螺旋结构，DNA

表中可以看到：不同的阴离子可有不同的几何外形，它可以是球形的也可以是线形或四面体形的。因此要设计一种能对某种阴离子物种有专一识别能力的接受体，即使仅从形体的匹配来说，也不是件容易的事。

在阴离子识别中体系的溶剂效应会使接受体对阴离子的键合和选择性，起到重要作用。一般说来，在阴离子发生溶剂化时，静电相互作用可在其间起到作用。特别在带有羟基的溶剂中时，它常能和阴离子间形成强烈的氢键，因此，作为一种阴离子接受体必须要求具有能与拟识别阴离子所处环境强烈竞争的能力。例如，对于中性的接受体，它主要是通过离子-偶极相互作用作为驱动力，和处于非质子溶剂中的阴离子物种相配合。然而，对那些带有电荷的非中性接受体，则就可能在质子溶剂中去键合那些高度溶剂化了的阴离子。由此可以看出，不同性质的溶剂在对阴离子的识别中所起的作用。

此外，接受体的疏水性(hydrophobicity)对于其选择能力也有重要影响。通过对蛋白

质溶解度的盐效应研究而建立起来的 Hofmeister[48]序列可将阴离子按其疏水性而加以排列(表 9.4)。实际上,这也就是不同阴离子的水合化程度。一般说来疏水的阴离子会强烈结合在疏水的键合点上,反之亦然。

表 9.4 阴离子的疏水和亲水序

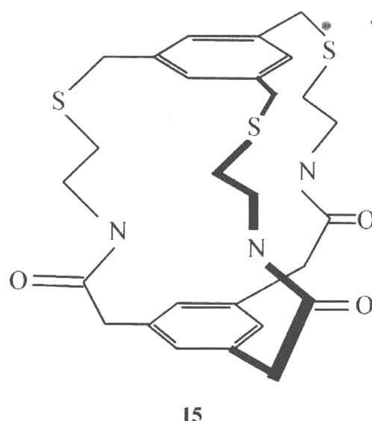
亲水的 ↓ 疏水的	
高 pK_a (小)	OH^- F^- HPO_4^{2-} CH_3COO^- Cl^- N_3^-
	Br^-
低 pK_a(大)	I^- ClO_4^-

通过上面的初步讨论可以看出:在设计用于识别阴离子的接受体时,必须认真考虑一系列的问题,如阴离子的几何形状,其碱性大小以及所用溶剂的性质等多种因素。显然,阴离子和接受体二者间的互补状况是决定其选择性好坏的关键所在。

一个对阴离子接受体进行分类的简便方法,是以接受体对底物或客体物种发生配合时所采用非共价键的性质,为分类的标准。包括如以静电相互作用、氢键作用、疏水相互作用、金属离子的配位作用以及将几种非共价作用力相结合的体系等。现着重对几种主要的非共价键力结合底物的接收器讨论如下。

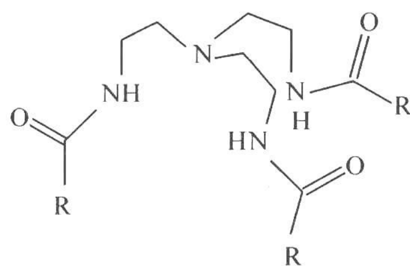
1) 氢键相互作用

由于氢键的方向性,因此有可能设计出具特殊形状的接受体,来区分在非极性溶剂中有着不同几何形状的阴离子物种。1986 年由 Pascal[49]合成出第一个以酰胺为基的阴离子接受体 **15**,可用以对氟离子进行检测,并在[D_6]DMSO 溶剂中获得了核磁的证据。其结构为



15

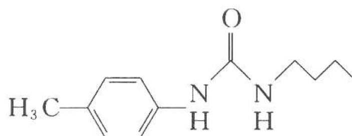
Reinhoudt[50]等于 1993 年合成了一系列含酰胺基三爪形的接受体。以后,Raposo[51]等则合成了具有予组织能力、以酰胺修饰的环已烷类的接受体。所有这些接受体都有 C_3 的对称性结构,因此可用来对具有四面体阴离子物种进行键合。其基本结构为





另外，Anslyn[52]合成了一种可与平面状 π 电子体系的阴离子如:羧酸基或硝酸基等发生配位的接受体,其中所含酰胺基中的氨基是以三角棱柱状进行排布,因此具备了这种可通过氢键与阴离子发生配合的能力。这种配体与乙酸根所形成配合物的晶体结构已经得到,并明确的揭示出乙酸根在接受体内的键合位置。

除了酰胺基可用作为氢键相互作用的重要基团外,脲和硫脲可认为是很好的氢键给体,它在用以对 Y 形阴离子物种,如在羧酸根的识别中,它有很出色的相互作用能力。如下列简单的化合物 **16** 就可以和许多不同的双齿阴离子物种形成稳定的配合物,如表 9.5所示[53]。

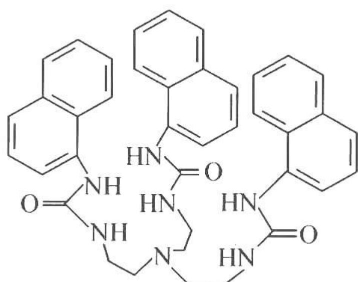


16

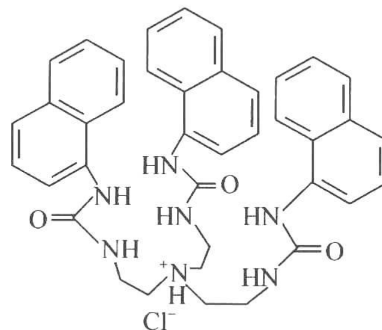
表 9.5　不同双齿阴离子的碱度,以及与上列化合物间的稳定常数(在 DMSO 中)

客体	pK_b	$K/(L \cdot mol^{-1})$
—OPO_3H^-	13	30
—PO_3H^-	12	140
—CO_2^-	10	150
—PO_3^{2-}	7	2500

可以看出:当双齿阴离子有着高的电价和碱度时,它和接受体间的稳定常数也越大。解宏智等[54]曾合成多种具有脲和硫脲结构的三爪型的敏感器,用以识别某些阴离子物种:如 $H_2PO_4^-$、HSO_4^- 等,其结构为



17

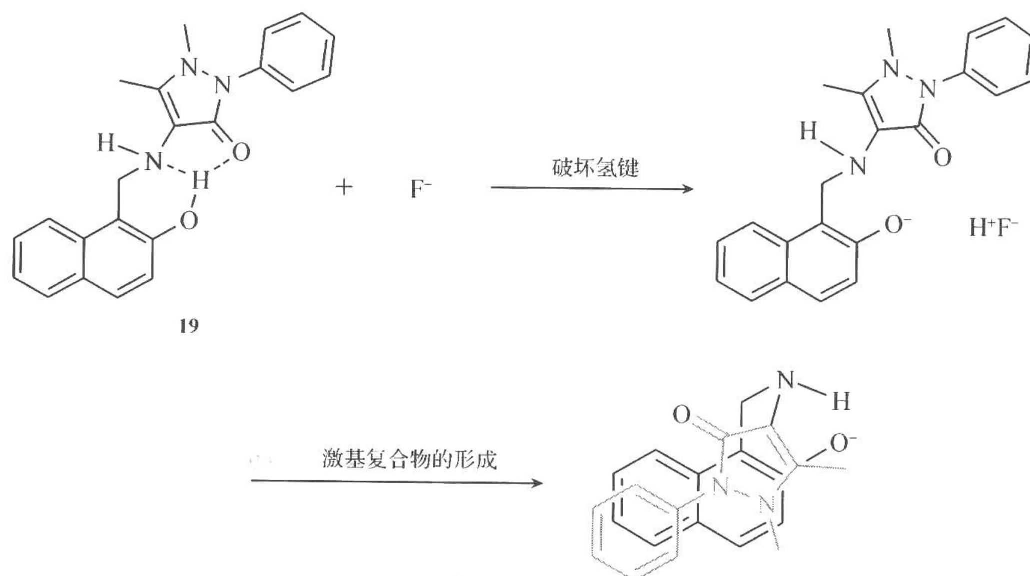


18

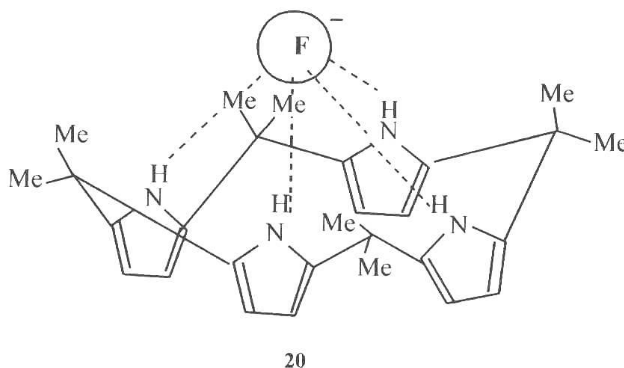
合成的化合物包括脲和硫脲两类以及它们的质子化产物，在识别磷酸氢根和硫酸氢根阴离子时，系通过二者间氢键的相互作用而实现的。而质子化后的产物，则二者间的作用，除了氢键的作用外还有正离子和阴离子被检物间的静电相互作用存在。

有关其检测机制主要是阴离子的引入可影响体系的光诱导电子转移过程。在未引入阴离子时，分子内的电子转移使传感器分子的发光强度大大降低，而当有阴离子存在时，由于氢键的形成和叔胺基的质子化，都可引起荧光强度增大，从而指示出阴离子被检物的存在。

另外，也有通过引入阴离子，导致分子内原有氢键的破坏而引起荧光猝灭的例子。如下图所示，化合物 **19** 在引入 F^- 后，破坏了原有的分子内的氢键作用，导致波长 360nm 处的荧光猝灭[55]。同时由于氢键破坏而改变原有结构的刚性，继而形成了分子内的激基复合物，出现一个新的波长为 455nm 的荧光发射峰，如下所示：



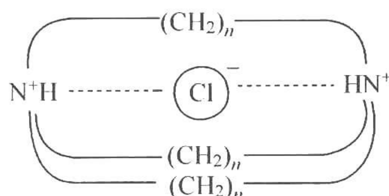
除酰胺和脲类化合物可用作为对阴离子接受体中的作用基团外，吡咯中的—NH 也是一类可通过氢键与阴离子相结合的基团。1996 年 Sessler[56] 等合成了杯吡咯(calix[4]pyrrol)化合物 **20**，也可与阴离子配合。如对 *meso*-八甲基杯[4]吡咯的研究发现，它可和 F^-、Cl^- 和磷酸二氢根等相配合，在 CD_2Cl_2 中的稳定常数分别为 17 200、350 以及 100 L · mol^{-1}。而且大环的构型在配合前后(固态下)有很大的变化。在未配合前的自由状态下，大环具有 1,3 交替构型，因此相邻的环朝着相反的方向取向，但与 F^-、Cl^- 配合后大环呈现出具锥形的构象，如图所示：



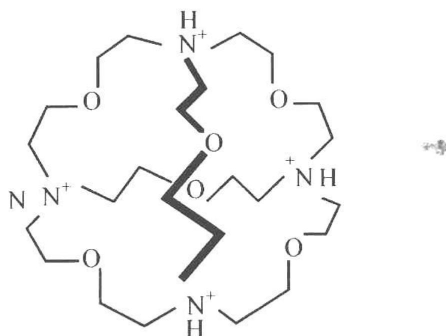
上面讨论了几类典型的阴离子配体化合物，它们都是通过氢键作用而和相应的阴离子物种包括四面体、平面形、Y形以及球形结构的阴离子物种等相配合。它们所含氢键作用的基团有酰胺基、脲基和硫脲基以及吡咯的胺基等。足见在阴离子识别研究中，问题的多样性和复杂性，值得进一步深入研究。

2）静电作用和氢键作用的结合

通过氢键和静电作用的结合，可以得到十分有效、用以对阴离子检测的接受体。事实上一些早期的大环多胺笼状化合物就具有上述的双重作用的功能[57]。如下列的结构式：

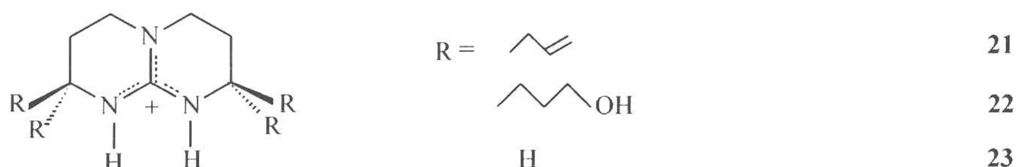


可以看出，上述接受体在对卤素阴离子的配合中，在存在有氢键相互作用的同时又有静电的相互作用。通过核磁和晶体结构分析，可知氯离子是处于两个氢质子之间。以后Graf 和 Lehn[58]提出了具有下列结构的接受体：它是一种四质子、大三环的具有尺寸选择性的配体化合物。

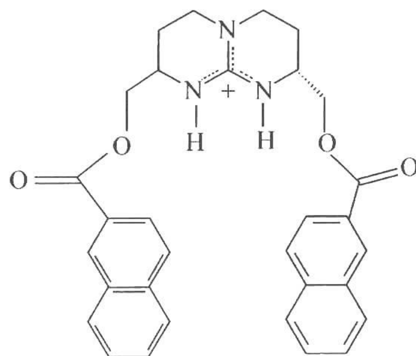


该配体化合物可和氯离子在水溶液中相配合，并因二者在尺寸上的合适，因此其稳定常数可高达 $\lg K > 4$ 。但它和体积较大的 I^- 则因尺寸的不匹配，因此只有较弱的配合。另外，Lehn[59]等还合成了椭圆形带有 6 个质子的大环配体，因其形状适当，因此可以在水中能很好的和 N_3^- 配合，其稳定常数达到 $\lg K = 4.3$。

Schmidtchen[60]等将胍基结合到双环结构之中，得到了如下列结构的接受体：



这类胍类化合物有着类似于脲素整齐排列的—NH 基团，因此它可作为羧酸或磷酸基阴离子的接受体。如化合物 **21** 在氯仿中，可以和对硝基苯甲酸基形成很稳定的配合物（$K = 1.4 \times 10^5 \mathrm{L \cdot mol^{-1}}$）。这类接受体还可具有手性，如下列化合物 **24** 就是一例：

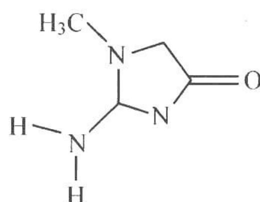


24

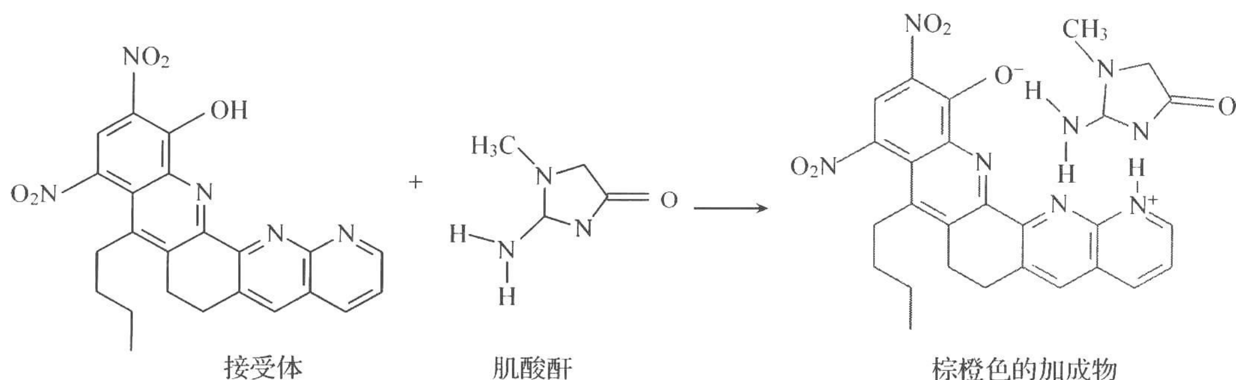
3. 中性分子的检测

对中性分子的检测，实际上就是对有机分子（非离子）的检测。由于它不像阳离子或阴离子带有电荷，因此可称为“中性分子”。十分显然，由于有机分子的巨大数量及其结构的千变万化，因此，颇难对其做出合适的分类，当然也可从有机化学的角度出发进行分类，如对糖类化合物的分析等。因此，一般说来只能就事论事，涉及某种中性分子，就对它进行专门的研究和讨论。考虑其结构组成，设计何种式样的接受体，以及选择怎样的报告方式等。可举出下列的对肌酸酐分子的检测研究为例。

长期来，人们对肌酸酐（creatinine）的检测予以较大的重视。这是由于肌酸酐是血液中存在氮的最终代谢产物。对健康人来说，它是通过肾将血液中的肌酸酐转移到尿，因此，血液中尿氮及肌酸酐的水平，就成为肾功能正常与否的重要指标，它是临床化学中比较重要的检测对象，是一种中性化合物，具有如下列的结构：



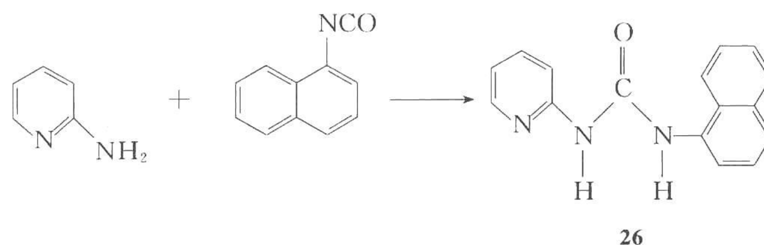
在对肌酸酐测定的临床血液分析中，通常采用的是 Jaffe 反应或酶的方法。前者是通过不可逆的化学反应，形成有色产物后再加以测定的，缺点是它对肌酸酐的反应并不专一。而酶方法虽在专一性上比 Jaffe 法好，但它易受血液中其他组分的干扰，且价格昂贵。因此长期来人们曾致力于开发一种新的检测肌酸酐的方法。1995 年 Bell 等[61]曾提出用下列反应来进行检测得到很好的结果。反应如下：



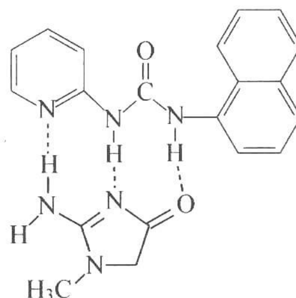
25

可以看出所合成的接受体是按 Cram 的主客体互补的原则而设计的。所设计的接受体和肌酸酐都是无色化合物，但当它们间通过 3 个氢键的相互作用，实现了超分子的结合，可以得到具棕橙色的加成产物。从加成产物的结构可以看出：加成物是通过分子内的质子转移而生成的。它所以具有较深的色调是因产物有着偶极结构，电子的离域就可引起产物的色调向着长波方向移动。

对于肌酸酐的检测，我们[62]也曾合成过如下的化合物——*N*-萘基-1，*N'*-吡啶-2-脲(1)，作为接受体，来检测肌酸酐的存在。化合物 **26** 有如下的结构：



化合物 **26** 可和肌酸酐分子通过氢键作用而相互结合，形成如下列结构的络合物：



有趣的是：当二者通过氢键而相互结合时，可引起作为传感器化合物——*N*-萘基-1-*N'*-吡啶-2-脲的荧光强度发生明显的变化。因此通过它就可用以检测肌酸酐的存在与否。结果如图 9.31 所示：

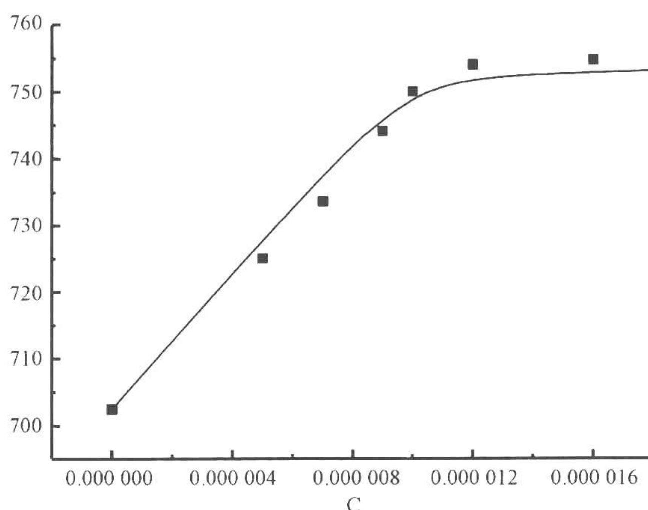


图 9.31　敏感器化合物溶液的荧光强度随肌酸酐浓度的增长而增大

图 9.31 中可见随溶液中肌酸酐浓度的增大，荧光强度不断提高，而当浓度达到与传感器化合物浓度的克分子当量比为 1∶1 时，荧光强度不再增大。而有关荧光增强的机制

可以认为是：由于所合成的传感器化合物在起始时存在着分子内氢键，当肌酸酐分子被引入后，原有的氢键发生破坏，而形成3组新的氢键，使原有的萘基与吡啶基间的光诱导电子转移效应减弱，因此使荧光强度不断增大。其过程如图9.32所示。

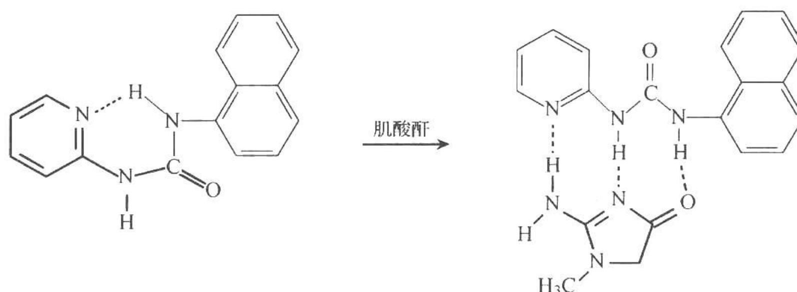


图 9.32 化合物 **26** 与肌酸酐相互作用示意图

从上例可以看出：氢键相互作用在中性分子的识别和检测中，常起到颇为重要的作用。

9.4.4 荧光化学传感器

在对阳离子、阴离子以及中性分子检测的传感器作了原则性的讨论后，也可从另一个角度，即从荧光化学敏感器的分子外形上，来介绍荧光化学敏感器。

1. 镊子状荧光化学敏感器

对于镊子状的荧光化学敏感器，顾名思义，其形状应具有镊子状，而人们就可用镊子的双臂来检出它所希望检出和识别的物种。从合成的角度出发，镊子状敏感器的合成可从镊子的根部开始，而可用作为起使化合物的很多为胺类化合物，如下所示：

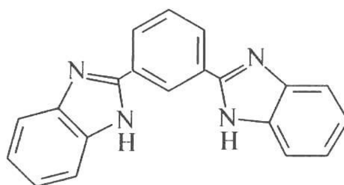
(a) 已二胺



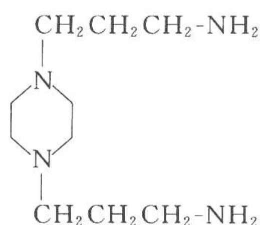
(b) 三亚乙基二胺



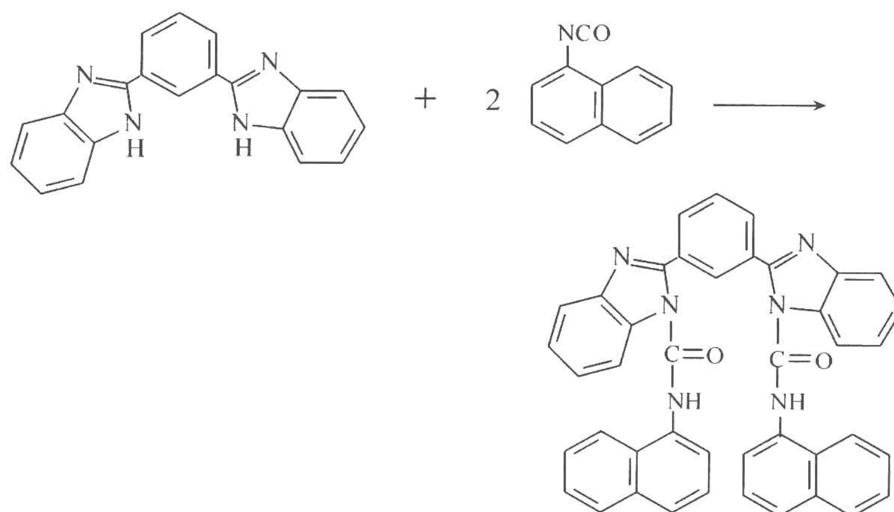
(c) 2,6-双(苯并咪唑-2-)苯



(d) 1,4-双(3-氨丙基)哌嗪



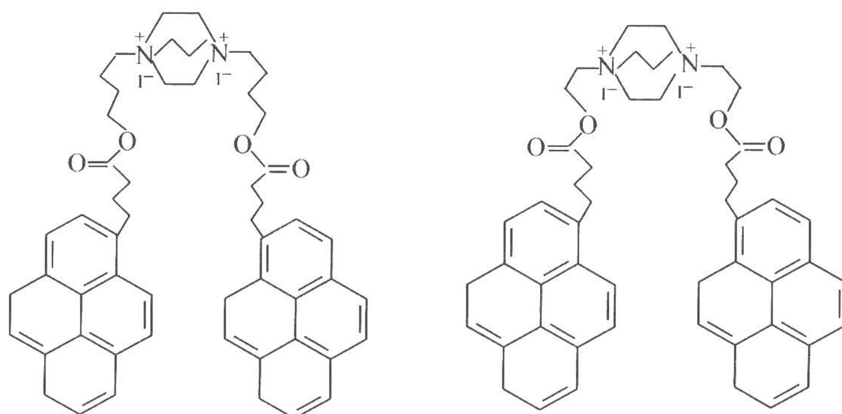
从上面列出的化合物中，可以看出，其中都带有胺基(包括仲胺和叔胺)，然后可通过化学反应，在胺基上再连接能和外来物种发生相互作用的长臂链段，起到接受体的作用，以及用以向外传递捕获信息的报告器部分。可用 2,6-双(苯并咪唑-2-)苯作为起始化合物为例，通过下列反应可得如下式的敏感器化合物。



27

可以看出通过化合物 2,6-双(苯并咪唑-2-)苯与萘异氰酸酯的反应，可以得到有一定链长的一个新化合物 **27**，由于两个臂上都带有脲基，因此可通过其中的 N 原子和酰基的配位作用和过渡金属离子相络合，起到接受体的作用。同时由于其端部联有萘基，因此可以利用它作为报告器部分，使传感器在接纳外来物种后，将信息输出。实验表明，上列化合物具有对 Cu^{2+} 有较好的识别功能，当 Cu^{2+} 加入时，可观察到化合物荧光的逐步猝灭，同时通过对光谱归一化处理再相减所得的差示光谱中，可以见到萘的激基缔合物发光。

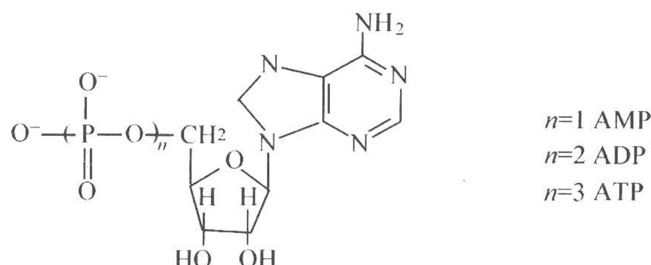
另一镊子状荧光化学敏感器[63]的例子是以三亚乙基二胺为起始化合物，再进一步反应合成而得，其结构如下：



28 **29**

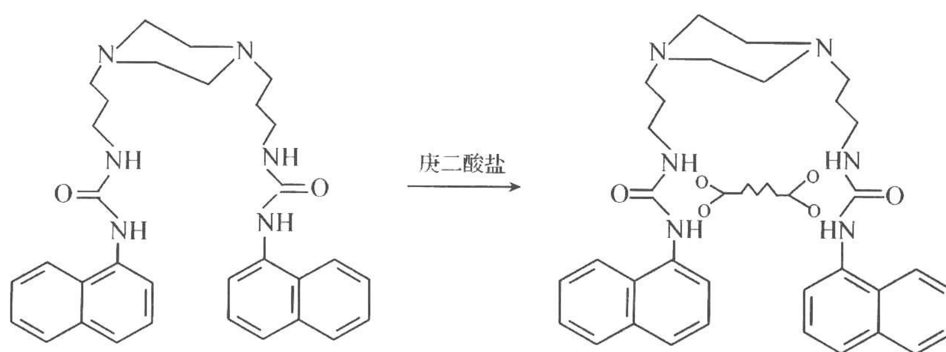
化合物 **28** 和 **29** 的合成是通过芘丁酸与 ω-卤代脂肪醇反应得酯，然后再与三亚乙基二胺反应而成。可以看出化合物由 3 部分组成：一是顶端处的季铵盐阳离子，二是中间的酯基部分，三为末端处的芘基。由于两个芘基离开顶端的距离较长，因此两个芘基能方便

的，尤当化合物溶于水中时，通过 π，π 和疏水相互作用而叠合在一起。因而从该化合物的水溶液中，可以方便的从荧光光谱中观察到强烈的芘激基缔合物(excimer)的发光。有趣的是该化合物能有效的识别核苷磷酸盐类化合物，如 ATP、ADP 以及 AMP 以及其他相关物种。

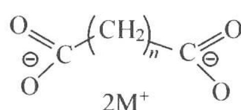


从核苷磷酸盐的结构可以看出：化合物的左端为磷酸阴离子，中间部分为带有两个羟基的五环醣，而在化合物的右端则为一碱基-腺嘌呤(adenine)。和上面的荧光敏感器分子相比较，可以清楚地看到：二者间有着很好的结构匹配。核苷磷酸盐磷酸阴离子可和季铵盐阳离子通过静电相互作用而结合，中间五环醣的羟基则可通过氢键相互作用而和酯基结合，末端的碱基则可插入芘的二聚体内，使原来在荧光光谱上出现的激基缔合物发光，因碱基的插入而消失。实验结果证实了设计时的想法：即将合成的传感器化合物溶于水中时，在其荧光光谱中可清晰地看到芘激基缔合物的发光。然而，当在溶液中逐步引入核苷磷酸盐时，则可见到激基缔合物荧光的逐步猝灭，表明核苷磷酸盐分子已插入到传感器“镊子”的中间，达到了预想的工作目的。根据加入核苷磷酸盐的数量和芘的激基缔合物发光强度随加入量的变化，可以计算得到二者间的络合常数。还应提到的是：当敏感器化合物分子内所联的链长不同时，可以特征性的分别识别出 ATP、ADP 或 AMP 等物种。

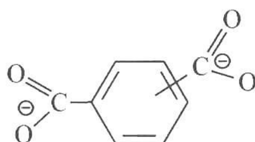
另一种用以识别双羧酸(或双含氧酸)化合物的镊子状荧光化学敏感器具有下列的结构[64]：



众所周知，脂肪族和芳香族双羧酸类化合物是一类用途十分广泛的化合物。如对苯二甲酸、己二酸、癸二酸等均为高分子材料，如聚酯和尼龙等合成用的重要工业原料。因此，对这类化合物的检测问题，值得加以注意。上面所列出的一类传感器就适合用于对这类双羧酸类化合物的分子识别问题。下面列出的是双羧酸类化合物的例子，其结构如下：



$n=1$　丙二酸盐
$n=3$　戊二酸盐
$n=4$　己二酸盐
$n=5$　庚二酸盐
$n=6$　辛二酸盐



邻苯二甲酸盐
间苯二甲酸盐
对苯二甲酸盐

从列出的一系列脂肪族双羧酸类化合物中，可以看到：其间烷烃链的长度各不相同。实验表明，所合成的传感器对于一系列双羧酸类化合物虽都有一定的响应，但值得注意的是敏感器对于 $n=5$ 的庚二酸有着特征的识别能力，通过对上列化合物荧光在加入双羧酸盐后的荧光变化 $I_0/(I_0-I)$ 和双羧酸盐的浓度 $[A]^{-1}$ 作图，呈现出良好的线性关系，并按下式可算出二者的结合常数(binding constant) K_s 值：

$$I_0/(I_0-I)=a/(b-a)\ (1/K_s[A]+1) \tag{9-14}$$

式中，I_0、I 分别为未加和加有二羧酸盐体系的荧光强度；a、b 分别为一些常数值。从得到结果可算出不同的二羧酸盐与敏感器分子间有如表 9.6 所示的结合常数值。

表 9.6　不同链长二羧酸盐与敏感器分子间的结合常数和敏度

二羧酸盐	n	$K_s/(L\cdot mol^{-1})$	敏度
丙二酸	1	940	1
戊二酸	3	1270	1.35
己二酸	4	1940	2.06
庚二酸	5	4337	4.61
辛二酸	6	2106	2.24

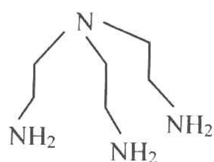
除上列的脲类化合物可作为传感器用外，硫脲类化合物同样也具有一定的识别功能。对这类以哌嗪为起始化合物的上列传感器，它们对庚二酸盐具有最灵敏的识别能力，可能是与此传感器所连两个脲基间的距离与二酸化合物中含 7 个碳庚二酸的长度有着最合适的匹配有关。

对于硫脲体系传感器的识别能力研究，由于体系无荧光发射，因此可采用吸收光谱的方法，也得到相同的结论，即硫脲传感器对庚二酸盐，有着最为灵敏的识别能力。

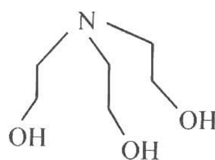
2. 三爪型的荧光化学敏感器

三爪型(tripodal)的敏感器的研究应看做是镊子状敏感器的发展。即由二维的平面结合进一步发展到三维的立体状结合。合成三爪型的敏感器典型的起始化合物可以有三(氨乙基)胺、三乙醇胺以及三(2-苯并咪唑-甲基)胺：

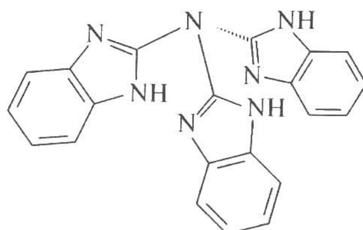
三(氨乙基)胺



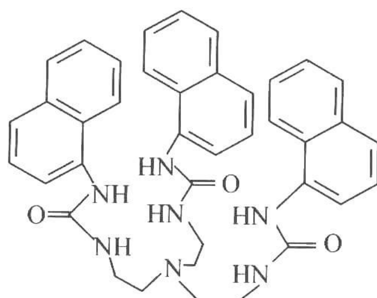
三乙醇胺



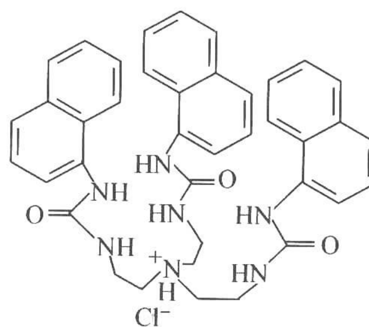
三(2-苯并咪唑-甲基)胺



可举下列传感器为例：



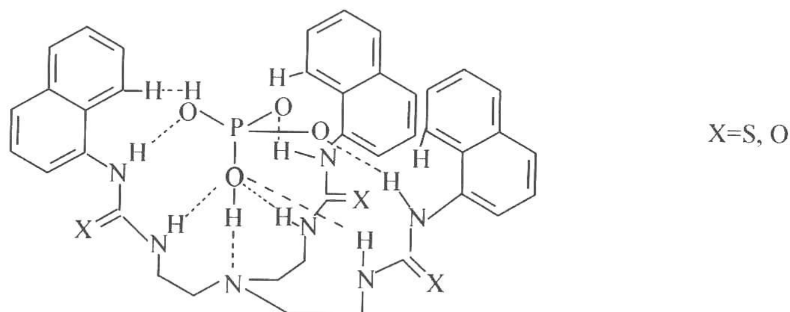
31



32

可以看出，上列的化合物都是在三(氨乙基)胺的基础上合成得到的。当三(氨乙基)胺，分别与萘异氰酸酯或萘硫代异氰酸酯反应后，可以得到以脲基和硫脲基为联结部的两类化合物及它们的质子化产物。这类三爪形的化合物及其质子化产物——季铵盐，可以作为识别某些阴离子物种如 $H_2PO_4^-$、HSO_4^- 等的传感器用。

这类传感器在识别磷酸氢根和硫酸氢根阴离子时，主要是通过它们间的氢键相互作用而实现的。当化合物质子化后，则除氢键作用外，还应有季铵盐阳离子与被检阴离子物种间的相互作用存在。如下图所示[65, 66]：



可以看出，正是因氢键的相互作用，不仅使磷酸氢根($H_2PO_4^-$)或硫酸氢根(HSO_4^-)的阴离子能在其中通过多重氢键的作用而形成稳定的主-客体配合物，而且还会因磷酸氢根的—OH 与化合物顶端的叔胺基相作用形成氢键，进而影响作为电子给体叔胺的释出

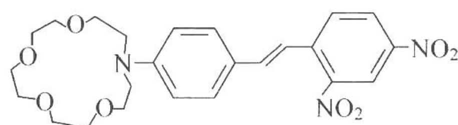
电子能力。这就使敏感器在接纳了磷酸氢根后，使其荧光发射有所增强的原因所在。

有关该传感器的工作机制是，当含氧酸阴离子引入接受体后，可影响了体系内的光诱导电子转移。因阴离子未进入时，由于分子内顶部叔胺的 n 电子可在萘基被激发后，因光诱导电子转移而移至萘基，使萘激发态的荧光猝灭。因此，当传感器未与外来物种相结合时，发光强度不高。只有当阴离子进入三爪腔内，因氢键的形成，可引起叔胺基给电子能力的减弱，于是导致荧光强度增大，从而指示出阴离子被捕获的信息。经质子化的上述化合物，同样会导致荧光增强，其原因和上述的原因相同，即质子化可强烈的影响顶部叔胺电子的给出，使原有的光诱导电子转移过程受到抑制，导致荧光增强。有关主客体间相互作用的配合常数可根据荧光强度的变化而算出。此外，还可通过 NMR 波谱来了解配合物的结构及其相互作用位点等。在硫脲系统中，由于体系不发射荧光，因此可以通过测定吸收光谱来代替荧光光谱，检测的效果是相同的。

3. 冠醚型的荧光化学敏感器

对于冠醚型传感器，在前面章节中已有过介绍。这里只将冠醚类传感器的作用机制，特别是能量转移型的体系，以及开链型冠醚加以介绍。

下列冠醚型传感器[67]，系在发光分子的推电子部分，发展成氮杂冠醚而构成的。



33

其捕获离子物种和如何将信息报道外出的工作机制，可从图 9.33 中看出：

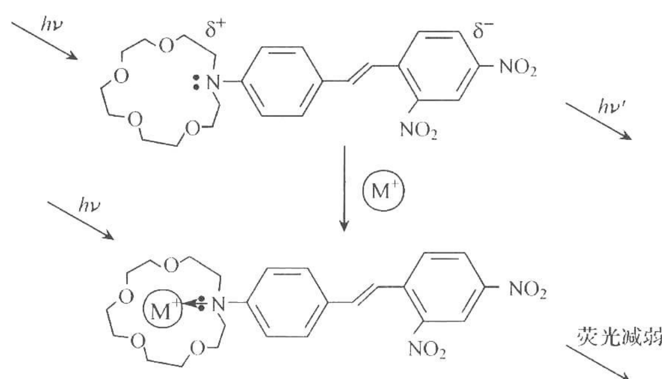


图 9.33 冠醚类敏感器的作用机制

从图 9.33 中可以看出，其中的氮杂冠醚作为阳离子物种的接受体，用以接纳碱金属或碱土金属离子。而其中的 N 原子则起到替续器的作用，在未接纳金属离子前，作为氨基的 N 原子是分子内共轭电荷转移化合物分子的推电子部分(electron donating part)，而含硝基苯的部分则起到拉电子的作用(electron withdrawing)，并构成发光分子。当金属离子被引入冠醚后，N 原子上的电子将被金属离子所吸引，使之丧失了作为推电子部分给出电子的能力，于是就使化合物原有的发光能力降低，达到了信息输出的目的。

用冠醚类化合物对不同直径金属离子进行识别时，其选择性受制于冠醚尺寸是否与金属

离子尺寸相匹配,凡二者在尺寸大小上能相互匹配的,就有良好的选择性,否则选择性将变差。

在以冠醚类化合物作为传感器的体系中尚有一种开链式的醚类化合物敏感体系,也可用作碱金属或碱土金属离子检测之用,结构如图 9.34 所示:

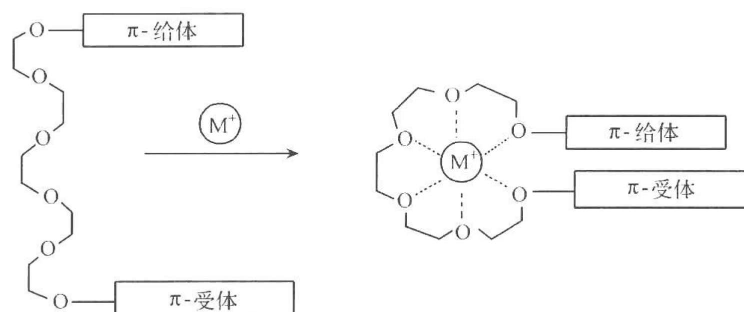


图 9.34　开链式冠醚类传感器

可以看出,这类开链式的醚类化合物的两端分别联有电子给体和电子受体,由于在未引入金属离子前两者间距离较远,光诱导电子转移虽可通过醚链以所谓"经化学键"(through bond)的方式实现电子转移,但难度较大。只有当溶液中引入金属离子,使与开链冠醚相配合,发生如上图右侧的情况,促使传感器两端的电子给体与受体靠拢,在这种条件下,光诱导电子转移就可通过"经空间"(through space)的转移而完成。

值得指出的是:对于这类传感器也可通过能量传递的方式实现信息输出。这是因为能量转移(energy transfer)需要有一定的距离要求。即使是长程的 Forster 共振能量转移[68],转移的给体与受体间距离也不能大于 100Å。因此,如开链冠醚传感器在未与离子底物相结合前,两端的给体与受体间相距较远,于是它就不能发生能量转移,只有当传感器接纳了离子底物后,开链冠醚发生环状化,使端部基团间的距离满足能量转移的要求下,给体荧光就将被猝灭,而代之以受体荧光。表明离子底物已被链状冠醚所捕获。这类开链式的醚类化合物用作为检测金属离子的传感器有其特有的普适性,但专一性较差。

下面拟简单地对能量转移中的一些问题,作扼要地说明。上面的经能量转移过程,实现信息输出的例子是比较直观和简单的。但是在传感器中通过能量转移实现信息传送机制,可有多种不同的方式,有时还比较特殊。因能量转移效力不仅受影响于能量转移的速度常数 k_{en}(或 k_q),而且也受影响于报告器的辐射衰变速度常数 k_r。传感器内作为报告器的发光体部分可作为能量给体,通过它将能量转移给捕获的被检物种,而释出后者的发射,可看作是一种工作模式。但也可将被检物种看作为一种敏化剂,当它被接收器捕获后,受光激发而将能量转移给报告器,形成报告器(敏化)激发态,然后释出报告器的发射,是另一种检测的工作模式。在后一种情况下,敏化激发态的发光强度同样受两个重要因子的控制:一是敏化剂(吸收能量的物种)的吸收截面大小,另一个则是能量转移的效率。

利用能量转移敏化发光的机制,特别对一些所含报告器仅有微弱的直接吸收和很低发光效率的化合物来说(也即吸收和发射常数 k_r 都很小)是十分有用的。因为对于这类传感器在直接光照时,从光源中的能量吸收甚微,而发射也不强。如将传感器的接受体布置于报告器附近,而接受的被检测物种又是一强的吸收物种时,则它的进入,就可能使其吸收的能量顺利的转移给报告器部分,实现吸收能量转移发光(absorption energy transfer emission,AETE)的机制[69],使被检物种在进入敏感器后,可通过能量转移而发出报

告信号。其机制如图 9.35 所示：

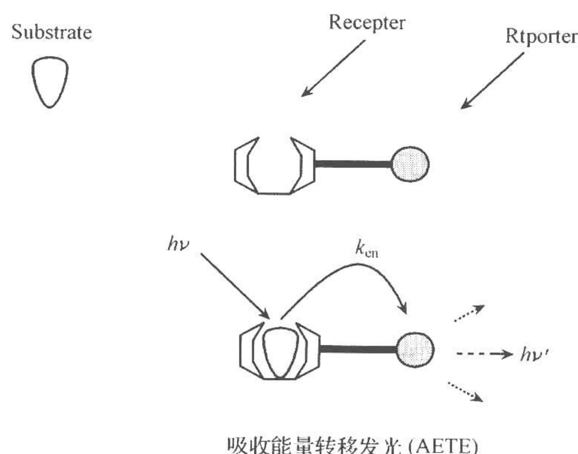


图 9.35　吸收能量转移发光机制

目前，通过 AETE 的机制，已发展出多种不同类型的发光传感器，包括采用镧系金属离子作为报告器、用以分析检测芳香化合物(给体)的体系。

在设计其他以能量转移为机制的报告模式时，有如下的考虑：例如，引入的检测物种，可影响或改变传感器内能量给体与受体间的距离时(如开链冠醚的环状化就是一例)，则就可使传感器出现一个可测出的发光信号变化。这种方法，如图 9.36，是将一个具有强烈吸收的基团处于离报告器有较长距离的位置处。当被检物种进入敏感器后，将会导致建立起一种从吸收基团到报告器的多阶能量转移过程，从而观察到因被检物种进入而引起的报告器发光。

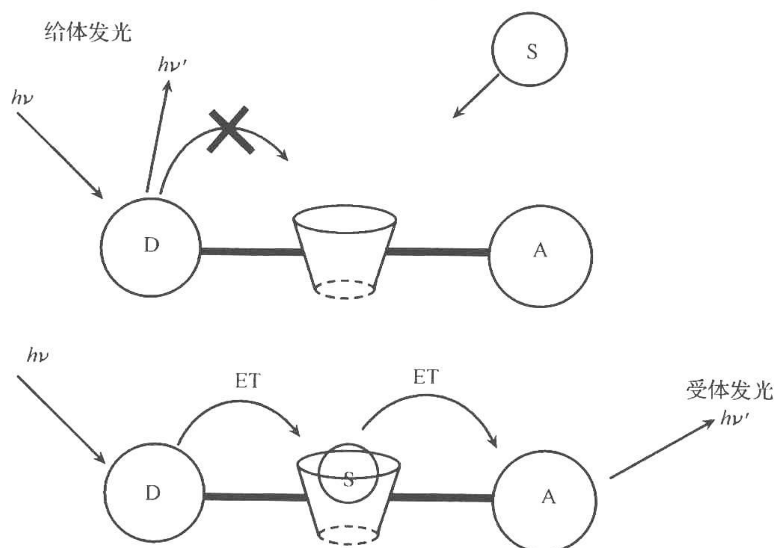
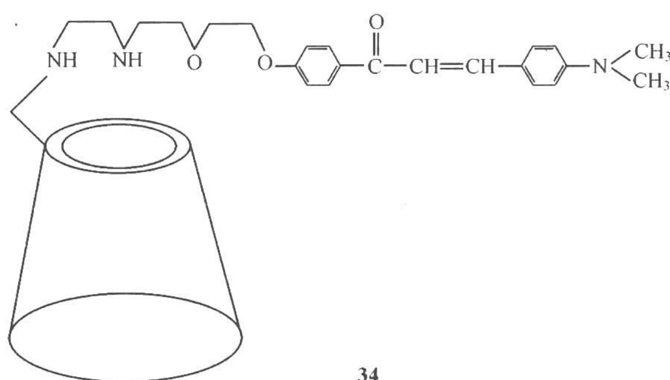


图 9.36　被检物种的引入使能量给体与报告器的吸收光谱发生较好的重叠，从而使能量转移得以顺利发生

4. 环糊精体系的荧光化学敏感器

环糊精体系的研究已有较长的历史，但具有发光能力的环糊精衍生物研究则报道不

多。这是由于环糊精是一种光化学惰性的化合物，它本身不含光敏基团，于是要得到具有对光敏感的环糊精化合物，就必须对其进行化学修饰，即要在环糊精的结构上（一般在其端部）连接对光敏感的发色团，方能实现。我们[70]曾报道过一种新型带发光基团的环糊精衍生物，它是在发光基团和环糊精间连有一长链的化合物，以便于使发光基团能较容易的进入到环糊精的内腔，实现所谓的"自包结（Self inclusion）"现象。化合物**34**有如下的结构：



34

可以看出：这是一种在β-环糊精小口处连有一长链分子的环糊精衍生物。链的端部联有一发光化合物——查尔酮，而链的另一端则以乙二胺基与CD小口相连接。由于查尔酮的亲油性，因此当该环糊精衍生物溶于水中时，查尔酮基就能自动的进入CD腔内，得到如图9.37的结果：

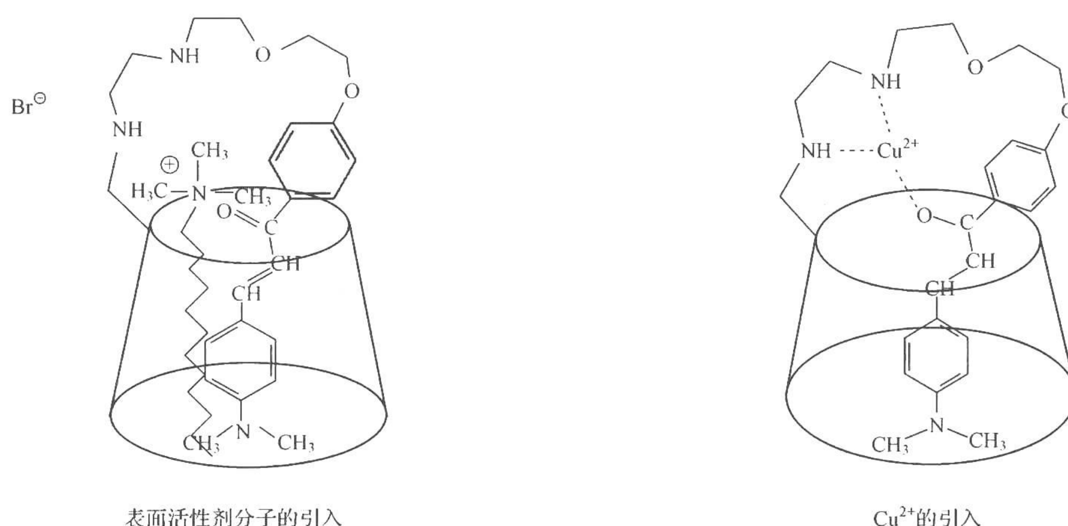


图9.37　表面活性剂分子和Cu^{2+}的引入对查尔酮发光的影响

由于这里所联的查尔酮分子带有强烈推电子能力的——*N*，*N*-二甲氨基，因此它具有很强的溶致变色（solvatochromism）效应。在非极性溶剂中，它可有很强的荧光发射，而在极性溶剂中时，特别在水中，仅有很弱的荧光。因此当该查尔酮未与CD连接而单独地溶于水中时，则几乎完全不能观察到有荧光发射。只有当它和CD相联结，并在其间存在足够长的连接部分时，如上述化合物，当溶于水中时，则可观察到甚强的荧光发射，表明查尔酮基确已进入到CD空腔之中。对于上述化合物，一个十分有趣的现象是，当另一种具有更强的能与CD相作用的化合物如金刚烷酸溶入体系中时，由于金刚烷酸较查尔酮

基有着更强的与CD内腔相作用的能力，于是查尔酮基就会被驱出腔外，处于水相之中，此时查尔酮基的荧光将又重新减弱，使人们得知，加入的金刚烷酸已代替查尔酮基进入CD腔内。

从图9.27中还可看到：当CD衍生物处于水中时，因查尔酮基进入腔内，使所联的长链卷曲地处于CD的小口外侧，由于所带长链有两个氮原子和两个氧原子，因此就构成了一个具一定型式的以N、O原子为配体作用点的穴状环境。由于这一环境和发光的查尔酮基所处位置十分接近，于是当外来金属离子进入其中，并和其中的N、O离子相配合时，就有可能影响查尔酮基的发光强度。曾将一系列不同过渡金属离子[69]引入到上述体系中去，可清晰的观察到处于CD腔内查尔酮基的荧光猝灭。根据猝灭的Stern-Volmer作图和猝灭常数可以计算出这些金属离子的络合常数。对一系列过渡金属离子的研究发现，Cu^{2+}有着对该体系荧光最强的猝灭能力，表明该体系有着对Cu^{2+}最为特征的识别功能[71]。其络合的构型可设想如图9.27所示。

另一个有趣的结果是，当该化合物的水溶液体系中加入表面活性剂化合物如：十二烷基三甲基溴化铵(CTAB)会引起腔内查尔酮基荧光的发射能力增强。而且发光强度随着所引入表面活性剂烷基链的长度增长而增大。对于这一现象可解释为表面活性剂分子的长链由于疏水相互作用，也乐于或优先地处于CD腔内，这就会引起CD腔内极性的减小，由原来的类似于醚类化合物极性的CD内腔变为极性更小的烃类化合物的极性，使得查尔酮的发光能力出现大幅度的增长。表面活性剂分子插入到CD腔内的状况如图9.27所示。

结　语

在本文中我们首先讨论了有关光诱导电子转移和电荷转移的基本原理。对其进行讨论的理由是，因为它们是荧光化学敏感器中发光部件以及中继或替续部件工作的基础。搞清上述原理，显然将对传感器的设计、合成有利，同时也将对了解相关工作的作用机制，有较大的帮助。本文从荧光化学敏感器的三大部件——接受体、替续器以及报告器等出发，分别对它们的结构和工作原理进行讨论。并从物种分析的角度出发，分别讨论了如不同阳离子(碱金属、碱土金属离子及过渡金属离子)，不同阴离子(卤素离子、含氧酸离子等)传感器的设计和合成中应注意的问题。最后，再从传感器的形状出发，对镊子状、三爪状、冠醚状以及环糊精状的传感器进行讨论。其中还对另一种转移机制——能量转移机制在传感器中的应用做了介绍。

文中指出荧光化学敏感器的问世与超分子光化学的进步有着密切关系，但严格地讲，目前，它还处于一种比较初级的阶段，今后发展的路程还很长。以人类模拟生物酶和对它的认识，知道酶和底物间的结合往往是通过多种不同相互作用力的结合而完成的。而目前由化学家所设计的传感器往往只是单一作用力的结果，可以设想，这样得到器件的选择性、专一性等，如何能与自然界酶的功能相比拟呢！值得我们进一步继续努力。

参考文献

[1] Balzani V, Scandola F. Supramolecular photochemistry. NY: Ellis Horwood, 1991

[2] Turro N J. Modern molecular photochemistry. Benjimin/Cummings Publishing Co., 1978

[3] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. Appl Phys Lett,1987, 51(12): 913～915
[4] Tsumura A, Koezuka H, Ando T et al. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. Appl Phys Lett, 1986, 49(18): 1210～1212
[5] (a) Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell. Appl Phys Lett, 1986, 48(2): 183～185. (b) Shaheen S E, Ginley D S, Jabbour G E. Organic based photovoltaics: Toward low-cost power generation. Mrs Bull, 2005(30): 10～18
[6] 吴世康．超分子光化学导论——基础与应用．北京：科学出版社，2005
[7] Bonacic-Koutecky V, Michl J. Charge-transfer-biradical excited states: relation to anomalous fluorescence. "Negative" S1-T1 splitting in twisted aminoborane. J Am Chem Soc, 1985 (107): 1765～1766
[8] Birks J B. Photophysics of aromatic molecules. NY: Wiley, 1970
[9] Saltiel J, Chalton J L. Rearrangements in ground and excited states. Vol. 3. de Mayo P. NY: Academic Press. 1980, 25
[10] Saltiel J, Sun Y P. Photochromism molecules and systems. Durr H, Bouas-Laurent H. Amsterdam: Elsevier, 1990. 64
[11] Rettig W, Majenz W, Herter R et al. Photophysics of stilbenoid dye systems : a comparison of experiment and theory. Pure & Appl Chem, 1993, (65): 1699～1704
[12] Lapouyade R, Kuhn A, Letard J F et al. Multiple relaxation pathways in photoexcited dimethylaminonitro- and dimethylaminocyano-stilbenes. Chem. Phys Lett. 1993, 208(1～2): 48～58
[13] Wang P F, Wu S K. Spectroscopy and photophysics of bridged enone derivatives: effect of molecular structure and solvent. J Photochem Photobiol A (Chem.), 1995, 86(1～3): 109～113
[14] Reichardt C. Über Pyridinium-*N*-phenol-betaine und ihre verwendung zur charakterisierung der polarität von lösungsmitteln, VI[1] Erweiterung der lösungsmittelpolaritätsskala durch bestimmung neuer molarer übergangsenergien (ET-Werte). Justus Liebigs Ann Chem, 1971, 752(1): 64～67
[15] Lippert E. Spektroskopische bestimmung des dipolmomentes aromatischer verbindungen. im ersten angeregten Singulettzustand. Z Elektrochem, 1957, 61: 962～975
[16] Kawski A, Gloyna D, Bojarski P et al. The effect of omega- substituted acceptors in 4-dimethylamino-trans-styrenes on the polarity in the ground and excited singlet state. Z Naturforsch Teil A, 1990(45): 1230～1234
[17] Kawski A. Progress in photochemistry & photophysics. Vol. 5, p. 1. Rabek J F. Boca Raton: CRC Press, 1990
[18] Wang P F, Wu S K. A Study of the Nonradiative Decay Process of N,N-Dimethylamino Enone Derivatives with Different Limited Structures. Chemical J Chinese Univ, 1995, 16: 756
[19] Wang P F, Wu S K. A study on the spectroscopy and photophysics of 4′-*N*,*N*-dimethylaminoflavone derivatives. J Lumin, 1994, 62(1): 33～39
[20] Siebrand Jr W A, Zgierski M Z. Radiationless decay of vibronically coupled electronic states. II. Non-condon effects of nontotally symmetric accepting modes. J Chem Phys, 1980, 72 (3): 1641～1646
[21] Wang P F, Wu S K. A study on the lum inescence behaviour of enone derivatives. Acta Chimica Sinica, 1994(52): 341
[22] Grabowski Z R, Rotkiewicz K, Siemiarczuk A et al. Twisted intramolecular charge transfer stae (TICT): a new class of excited states with a full charge separation. Nouv J Chim, 1979(3): 443
[23] Rettig W. Charge separation in excited states of decoupled systems—TICT compounds and implica-

tions regarding the development of new laser dyes and the primary processes of vision and photosynthesis. Angew Chem Internat Ed Engl, 1986, 25(11): 971～988

[24] Baumann W, Petzke F, Loosen K D. Z Naturforsch A , 1979(34): 1070～1082

[25] Rehm D, Weller A. Kinetics of fluorescence quenching by electron and hydrogen-atom transfer. Isr J Chem, 1970(8): 259～271

[26] (a) Marcus R A. Electron transfer reactions in chemistry: Theory and experiment (nobel lecture). Angew Chem Int Ed Eng, 1993, 32(8): 1111～1121. (b) Marcus R A. Chemical and electrochemical electron-transfer theory. Annu Rev Phys Chem, 1964(15): 155

[27] Closs G L, Miller J R. Intramolecular long-distance electron transfer in organic molecules. Sciences, 1988,(240): 440～447

[28] Closs G L, Calcaterra L T, Green H J. Distance stereoelectronic effects and thr marcus inverted region in intramolecular elestron tranfer in organic radical anions. J Phys Chem, 1986(90): 3673

[29] Lehn J M. Supramolecular chemistry. Weinheim: VCH, 1995

[30] Pedersen C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. J Am Chem Soc, 1967, 89 (10): 2495～2496

[31] Vogtle F. Closing remarks. Topics Curr Chem, 1982(101): 201

[32] Lehn J M. Design of orgsnic completing agents: Strategies towarck properties. Struct Bonding, 1973(16): 1～69

[33] Wenz G. Cyclodextrins as building blocks for supramolecular structures and functional units. Angew Chem Int Ed Eng, 1994, 33(8): 803～822

[34] Li Huaping, Wang Pengfei, Wu Shikang. A new flavonecrown ether and its complexation with alkali and alkaline earth metal cations. Chemical J of Chinese Univ, 1998 (19): 1431

[35] Jiang Yongcai, Wang Pengfei, Wu Shikang. Detection of alkali and alkaline—earth ions with oil—soluble fluorescence probe molecule in aqueous solutions. Chemical J of Chinese Univ, 1998 (19): 1471

[36] Lohr H G, Vogtle F. Chromo- and fluoroionophores. A new class of dye reagents. Acc. Chem Res, 1985, 18(3): 65～72

[37] Ciampolini M, Fabbrizzi L, Perotti A et al. Dinickel and dicopper complexes with N,N-linked bis (cyclam) ligands. An ideal system for the investigation of electrostatic effects on the redox behavior of pairs of metal ions. Inorg Chem, 1987, 26(21): 3527～3533

[38] Hosseini M W, Lehn J M. Anion-receptor molecules: Macrocyclic and macrobicyclic effects on anion binding by polyammonium receptor molecules. Helv Chim Acta, 1988, 71(4): 749～756

[39] Mei Minghua, Wu Shikang. Chelation—enhanced fluorescence of a tripodal naphthylacetamide derivative with transition metal ions. Acta Chmica Sinica, 2001(59): 2186

[40] Lohr H G, Vogtle F. Chromoionophore, VII. Podanden mit elektronen-donor- und -acceptor-endgruppen und kationgesteuerter charge-transfer-absorption. Chem Ber, 1985, 118(3): 914～921

[41] Mei Minghua, Wu Shikang. Fluorescence chemical sensor of naphthylmethyl polyethylene-polyamine. Acta Physico-chmica Sinica, 2000(16): 559

[42] Liu W, Xu L, Sheng R, et al. A water-soluble "Switching On" fluorescent chemosensor of selectivity to Cd^{2+}. Org Lett, 2007, 9(19): 3829～3832

[43] (a) Beer P D, Gale P A. Anion recognition and sensing: The state of the art and future perspectives. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(3): 486～516. (b) Martinez-Manez R, Sancenon F. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. Chem Rev, 2003, 103

(11)：4419～4476

[44] Christianson D W, Lipscomb W N. Carboxypeptidase A. Acc Chem Res, 1989, 22(2)：62～69

[45] Moss B. A land awash with nutrients the problem of eutrophication. Chemistry and industry. Chem Ind, 1996：407～411

[46] Glidewell C. The nitrate/nitrite Controversy. Chem Brit, 1990, 26：137～140

[47] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallogr. Sec A, 1976,(32)：751

[48] Hofmeister F. Zur lehre von der wirkung der salze. Arch Exp Pathol Pharmakol, 1888(24)：247～260

[49] Pascal R A, Spergel J, Engberson D V. Synthesis and X-ray crystallographic characterization of a (1,3,5)cyclophane with three amide N-H groups surrounding a central cavity. A neutral host for anion complexation. Tetrahed Lett, 1986, 27(35)：4099～4102

[50] Valiyaveettil S, Engbersen J F J, Verboom W et al. Synthesis and complexation studies of neutral anion receptors. Angew Chem Int Ed, 1993, 32(6)：900～901

[51] Raposo C, Perez N, Almaraz M, et al. A cyclohexane spacer for phosphate receptors. Tetrahed Lett, 1995, 36(18)：3255～3258

[52] Bisson A P, Lynch V M, Anslyn E V. Recognition of anions through NH-π hydrogen bonds in a bicyclic cyclophane - selectivity for nitrate. Angew Chem Int Ed, 1997, 36(21)：2340～2342

[53] Kelley T R, Kim M H. Relative binding affinity of carboxylate and its isosteres：Nitro, phosphate, phosphonate, sulfonate, and delta-lactone. J Am Chem Soc, 1994, 116(16)：7072～7080

[54] (a) Xie Hongzhi, Yi Shan, Wu Shikang. Study on host-guest complexation of anions based on tripodal naphthylthiourea derivatives. J Chem Soc Perkin Trans2, 1999, 2751～2754. (b) Xie Hongzhi, Yi Shan, Yang Xiaoping, et al. Study on host-guest complexation of anions based on a tripodal naphthylurea derivative. New J Chem, 1999(23)：1105～1110

[55] Wu J S, Zhou J H, Wang P F et al. New fluorescent chemosensor based on exciplex signaling mechanism. Org Lett, 2005, 7(11)：2133～2136

[56] Gale P A, Sessler J L, Kral V et al. Calix[4]pyrroles：Old yet new anion-binding agents. J Am Chem Soc, 1996,118(21)：5140～5141

[57] Park C H, Simmons H E. Macrobicyclic amines. III. Encapsulation of halide ions by in,in-1,(k + 2)-diazabicyclo[k. l. m.]alkane ammonium ions. J Am Chem Soc, 1968, 90(9) 2431～2432

[58] Graf E, Lehn J M. Anion cryptates：highly stable and selective macrotricyclic anion inclusion complexes. J Am Chem Soc, 1976, 98(20)：6403～6405

[59] Lehn J M, Sonveaux E, Willard A K. Molecular recognition. Anion cryptates of a macrobicyclic receptor molecule for linear triatomic species. J Am Chem Soc, 1978(100)：4914～4916

[60] Muller G, Riede J, Schmidtchen F P. Host-guest bonding of oxoanions to guanidinium anchor groups. Angew Chem Int Ed, 1988, 27(11)：1516～1518

[61] Bell T W, Hou Z, Luo Y et al. Detection of creatinine by a designed receptor. Science, 1995(269)：671～674

[62] Mei Minghua, Wu Shikang. A fluorescent chemosensor for recognition of creatinine. Acta Chimica Sinica, 2002(60)：866

[63] Li Huaping, Wang Pengfei, Wu Shikang. Fluorescence chemosensors with pyrene and their interaction with nucleotide phosphate. Science in China (Series B), 1999(42)：236～244

[64] (a) 梅明华，吴世康．含二萘脲基的主体化合物对直链二酸盐阴离子的识别．自然科学进展，

2001,(11): 642 (b) Mei Minghua, Wu Shikang. Recognition of linear dicarboxylate anions by the host with two naphthylurea groups. Progress in Natural Science, 2001,(11): 657～660

[65] Xie Hongzhi, Yi Shan, Wu Shikang. Study on host-guest complexation of anions based on tri-podal naphthylthiourea derivatives. J Chem Soc Perkin Trans2, 1999, 2751～2754

[66] Xie Hongzhi, Yi Shan, Yang Xiaoping et al. Study on host-guest complexation of anions based on a tripodal naphthylurea derivative. New J Chem, 1999,(23): 1105～1110

[67] Lohr H G, Vogtle F. Chromo- and fluoroionophores. A new class of dye reagents. Acc Chem Res, 1985, 18(3): 65～72

[68] Van der Meer B W, Coker G, Chen S Y S. Resonance energy transfer theroy and data. NY: VCH, 1994

[69] Rudzinski C M, Nocera D G. Optical sensors and switches. *In*: Ramamurthy V, Schanze K S, Vol. 7, P. 1. NY: Marcel Dekker, Inc, 2001

[70] Xie Hongzhi, Wang Pengfei, Wu Shikang. Synthesis and molecular recognition properties of a novel chemical modified β-cyclodextrin. Progress in Natural Science, 2000(1):27～32

[71] 解宏智，孙照勇，张兴康等．查尔酮修饰 *p*-环糊精与过渡金属离子间相互作用．化学学报，2001 (59): 793

（本章作者：吴世康，王鹏飞）

第 10 章　有机光致变色与电致变色材料*

光致变色现象的发现已有近一个半世纪，研究发现它是基于光诱导的可逆化学变化。电致变色现象的发现则较晚，是近几十年的事情，研究发现它是基于可逆的氧化还原反应。有些有机化合物既具有光致变色性质，又具有电致变色性质。因而，本章将有机光致变色与电致变色材料结合在一起进行讨论。本章将分为 4 个部分展开论述。第一，光致变色材料；第二，电致变色材料；第三，既具有光致变色又具有电致变色性质的多功能材料；第四，应用简述。

10.1　有机光致变色材料[1]

10.1.1　光致变色概述

1. 光致变色定义[2]

光致变色现象(photochromism)是指一个化合物(A)，在受到一定波长的光照射时，可进行特定的化学反应，获得产物(B)，由于结构的改变导致其吸收光谱发生明显的变化。而在另一波长的光照射下或热的作用下，又能恢复到原来的形式，其紫外-可见吸收光谱模型和光致变色反应可用图 10.1 定性描述：

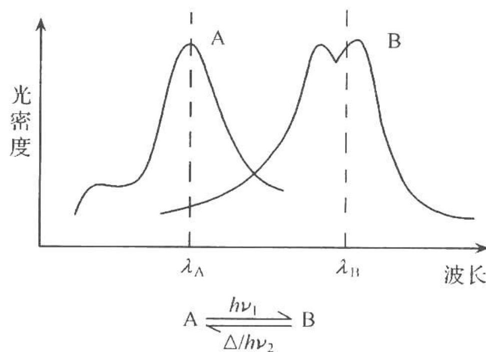


图 10.1　光致变色反应及其吸收光谱示意图

绝大多数光致变色体系建筑在单分子反应的基础上，势能曲线的变化更形象更直观的表现出这一光致变色过程，如图 10.2 所示：

曲线 a 为其基态势能曲线或叫热异构化的势能曲线。化合物 A 经热活化克服势垒(E_a)的阻碍可变为 B，化合物 B 若获得活化能 E_b 又可以变为 A。如果 $E_a > E_b$，则 A 在热力学上是稳定态，反之亦然；如果 E_a 和 E_b 都足够大则有双稳态存在。曲线 b 是化合物 A 的激发态势能曲线，当化合物 A 受光($h\nu$)激发后可变为 B，曲线 c 代表化合物 B 的激发态势能曲线，当 B 受不同能量的光子($h\nu'$)激发后，又可以返回到 A。图 10.2 只是一种理想的势能图，实际情况则要复杂得多。光异构化反应并不一定都是单向的，而更多的则是双向的，即一个化合物受光激发后形成激发态 A^*，A^* 既可变为 B 又可回到 A。一些光反应，在激发态的异构化中有时也存在活化能(E_a^* 或 E_b^*)，不过同基态活化能相比要小得多，因而往往为人们所忽略。

* 图家科学技术学术著作出版基金、国家“973”项目和自然科学基金资助项目。

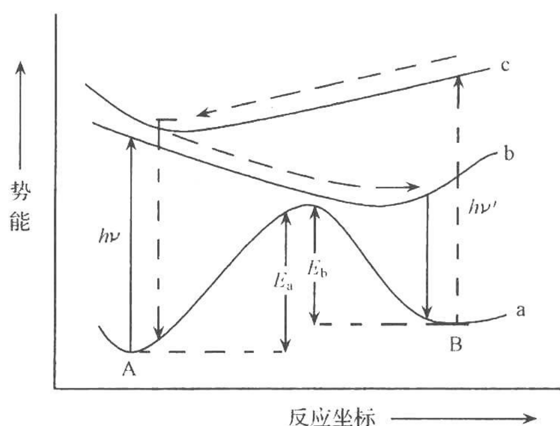


图 10.2　异构化反应的势能曲线示意

光致变色是一种可逆的化学变化，这是一个首要的判断标准。在光作用下发生的不可逆反应，也可导致颜色的变化，只能属于一般的光化学范畴，而不属于本章所讨论的光致变色范畴。其次，通常情况下，A 为无色体，从 A 到 B 的转化要用近似于物种 A 的最大吸收波长处（一般在紫外区）的光激发；B 一般为呈色体，其最大吸收波长在可见光区较 A 长。

随着科学研究的发展和深入，基于单分子反应体系的光致变色的定义显然是不完全的，需要予以补充。目前在光致变色研究领域中，还应包括以下 3 个不同的反应模式。

第一，多组分反应模式。

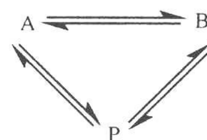
两个（A 或 B）或两个以上（很少见）的反应组分在光的作用下产生一种或多种产物（P），这种反应也必须是可逆的，如下式所示：



$$A + B \rightleftharpoons nP \quad n = 1, 2$$

第二，环式反应模式或多稳态可逆反应模式。

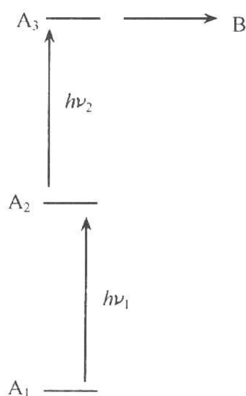
这类反应与前面所讨论的双稳态模式相比更有意义。如视觉过程，就是多稳态之间变化的结果，从而感知万紫千红，给人以美的享受。在多稳态中可以通过化学或物理的方法令其中的某些特定态发生变化或稳定下来，从而研制不同的器件，这种变化可用简化式（图解 10.1）表示。



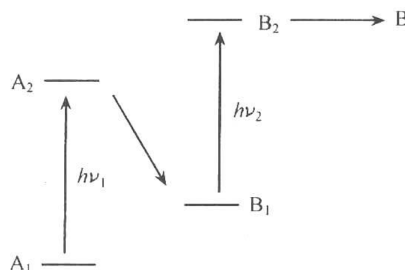
图解 10.1　环式光致变色体系示意图

第三，多光子光致变色反应体系。

有些物质在单光子作用下不发生光致变色反应，必须通过多光子激发才能实现，而有些光子由于能量上的原因不能引起反应。通过多光子的连续激发，则可实现光致变色反应。现以双光子为例予以说明（图解 10.2 和图解 10.3）。



图解 10.2　双光子三能级光致变色



图解 10.3　双光子四能级光致变色

图解 10.2 涉及双光子三能级光致变色过程。A_1 是物质的基态，A_2 和 A_3 则包含了

多种情况。其一，A_2 为吸光后形成的基态较高振动能级，在这个能量状态下不能发生光致变色反应，当 A_2 进一步吸收光子后，形成 A_1 的最低激发态 A_3，从而实现光致变色。其二，A_2 为吸光后形成的一种虚拟态，在等能（一束光）或不等能（两束光）的两个光子共同作用下，使 A_1 直接形成 A_3。其三，A_2 为吸光后形成的第一激发态，在这个水平仍不能反应，待其吸收另一个光子后，形成高级激发态 A_3，从而发生光致变色反应，这叫做高级激发态的光致变色。

图解 10.3 则为双光子四能级光致变色过程。A_2 可以理解为 A_1 的第一激发单重态，B_1 至少存在两种情况：其一，B_1 是 A_1 的第一激发三重态，通过 A_2 至 B_1 的系间窜跃而产生。B_2 是 B_1 的高级激发三重态，由此发生光致变色，这称为高级激发三重态的光致变色反应。其二，B_1 是 A_1 通过其最低激发态 A_2 反应生成的活泼中间体，$h\nu_2$ 激发 B_1 形成其激发态（B_2^*），而实现光致变色，这称作活泼中间体激发态的光致变色。A_2 或 B_1 在没有第二个光子作用时都可以通过放热等过程回到其起始反应物 A_1。

双光子光致变色过程中涉及的两个光子，既可以是等能的，也可以是不等能的，既可以是连续的，也可以是分步的。

应当指出，双光子光致变色反应是近 20 年来，随着激光技术的发展和多维光信息存储与体相微纳米加工的需求而发展起来的一个新兴的非常活跃的研究课题。

综上所述，光致变色可以归结为以下几种体系：

(1) 全光型光致变色体系，其呈色体只可能通过光诱导反应回复到始态。

(2) 正光致变色体系，光致变色产物为成色体，受热或光作用返回到始态。

(3) 逆光致变色体系，光致变色产物为消色体或其吸收光谱比起始物位于短波区。

(4) 多光子光致变色体系，光致变色过程至少由两个光子驱动。

2. 光致变色研究的发展历史

光致变色是一种化学物理现象，包含有机、无机、生物和聚合物等的光诱导化学和物理反应。

1867 年，Fritsche 观察到黄色的并四苯在空气和光作用下的褪色现象，所生成的物质受热时重新生成并四苯。1876 年，Meer 报道了二硝基甲烷的钾盐经光照发生颜色变化。1881 年，Phipson 观察到一种锌颜料暴晒于阳光中颜色变深，在夜间则恢复到原来的白色。Markwald 则于 1899 年研究了 1,4-二氢-2,3,4,4-四氯萘-1-酮在光作用下发生的可逆的颜色变化的行为，认为这是一种新的现象并称之为光致色变（phototropy）。然而，今天 phototropy 被理解为光引发的、生物体系中的变化现象，phototropism 则指植物的向光性。

在 20 世纪二三十年代，光致变色还未引起人们的特别重视。这段时间里只有对孔雀绿[3,4]和半卡巴腙[5~7]的研究值得提及。

从 1940 年起，人们为了弄清光致变色过程的机制、产物的结构、中间体的形成以及疲劳产生的原因等进行了大量的工作。这期间的工作多集中于二苯乙烯、偶氮化合物等的顺-反异构化研究工作中。

50 年代 Hirshberg[8~15] 提出把上述现象称为"photochromism"，即光致变色。他们发现了螺吡喃类化合物的光致变色现象。1955 年以后，军事及商业兴趣促进了人们对光

致变色的研究。Hirshberg 指出光成色与光漂白的循环构成了化学记忆模型，使光致变色材料有可能用于光信息存储。

Porter 的时间分辨光谱技术的发明[16,17]，开创了一个关于激发态性质，中间体寿命的研究的新领域。这项技术本身也在不断发展和完善，从紫外吸收测量模式扩展到荧光和磷光发射、红外吸收、拉曼散射及 ESR 的测量模式；从纳秒、皮秒拓展至飞秒级技术，通过这些技术的帮助，有可能对过渡态、激发态和光致变色分子间的动态过程进行更深入的研究。这种技术也加速了对生物光致变色物质研究的进程。

具有实际应用前景的光致变色材料则正如 Heller[18] 指出的，最重要的因素之一是呈色体必须有足够的热稳定性(thermal stability)，二是光致变色化合物的耐疲劳性。

目前，对光致变色的研究大都集中在俘精酸酐、二芳基乙烯、吡喃、螺吡喃、螺噁嗪以及相关的杂环化合物上，同时也在继续探索和发现新的光致变色体系。光致变色分子和高聚物相结合形成光致变色高聚物，这是更具有实际应用价值的研究课题之一。

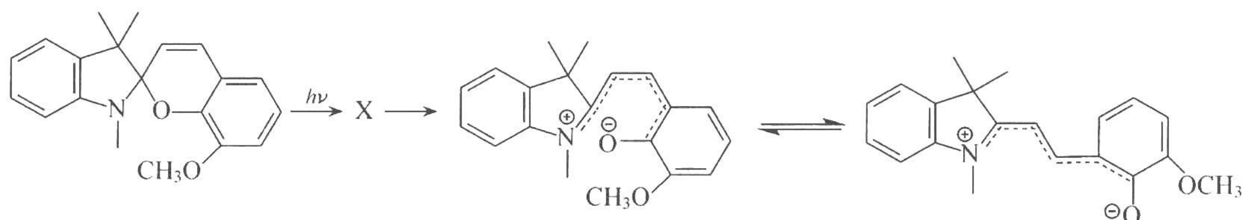
有机光致变色材料的研究已有大量的研究论文及专利发表。迄今为止，已有三本权威性专著出版。一是 20 世纪 70 年代初期由 Brown 编著的 *Photochromism* 一书[19]，详尽介绍了有机光致变色化合物的发展历史及研究概况；另一本为 Dürr 和 Bouas-Laurent 主编的 *Photochromism: Molecules and Systems* 一书[20]，主要介绍了七八十年代光致变色的进展；而最新的理论和应用研究在 Crano 和 Guglielmitti 主编的 *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* 一书中得到了充分论述[21]。2003 年 Dürr 和 Bouas-Laurent 主编的 *Photochromism: Molecules and Systems* 一书[22]进行了再版。90 年代，逐步形成了光致变色学(photochromics)的概念。

3. 主要的光致变色体系简介

有机光致变色化学与材料的研究近年来得到了不断拓展与深入，有机光致变色物质按其反应类型可大致分为以下几类。

1）键的异裂

螺吡喃(spiropyran)和螺噁嗪(spirooxazine)的光致变色都属于这种类型。螺吡喃是人们广泛研究的一类化合物，当用紫外光激发无色的螺吡喃时，即可导致螺碳-氧键的异裂，生成吸收在长波区域的开环的部花菁类化合物。对 800 多种 46 个系列螺吡喃及其衍生物的研究表明：螺吡喃的抗疲劳性较差，易被氧化降解。其光致变色反应如下所示：



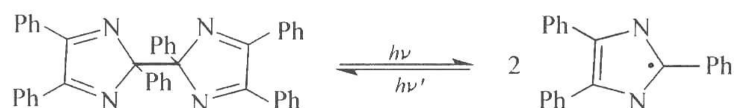
20 世纪 80 年代以后多集中于螺噁嗪类化合物的研究，实验表明，这类化合物与螺吡喃相比抗疲劳性能大大提高。研究结果还指出，这类化合物的直接光致变色过程只通过激发单重态进行，氧对反应无明显影响，这显然是耐疲劳度增加的一个主要原因。有关这

类化合物的研究可见参考文献[23～32]，其中樊美公等对螺噁嗪类化合物的光致变色机制进行了深入的研究。

另一类键异裂反应类型的光致变色化合物为三芳基甲烷衍生物，其溶液在光激发下产生深颜色的三芳基甲烷正离子，所产生的呈色体在暗中可以很快的复合[33]。此类化合物的抗疲劳性能差[34～37]。

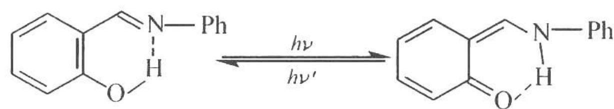
2）键的均裂

六苯基双咪唑在光照下发生均裂，生成很活泼的三苯基咪唑自由基。这一光致变色产物很容易同氧结合，在氧的存在下其呈色、消色循环仅仅能往复几次[38～40]。



3）质子转移互变异构

水杨醛缩苯胺类席夫碱(schiff base)[41～44]是一类易于制备的光致变色化合物。在紫外光照射下，发生质子由氧到氮的转移，从而显示出颜色变化。虽然此类化合物耐疲劳性很好，但在室温下，在溶液中，它的光致变色产物稳定性很差，甚至只能用闪光光解技术才可观察到，是一类快速光响应材料。



近几年来，视黄醛类席夫碱的研究备受人们的青睐，这主要是由于它在光计算等高技术领域中有重要的应用前景[45]。

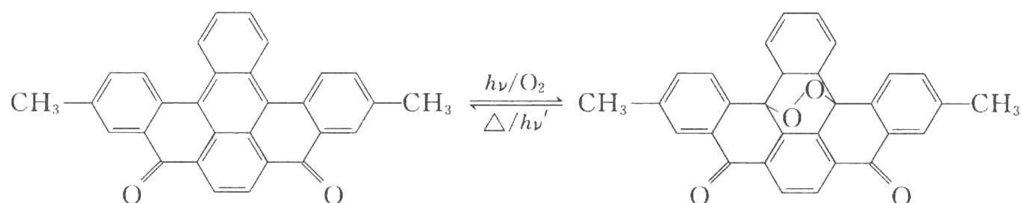
4）顺反异构

二苯乙烯类[46～48]、苄叉苯胺类[49]、偶氮苯类[50,51]以及生物体系中[52,53]的顺反异构化反应都进行了深入地研究。人类的眼睛产生视觉的过程实际上就是由光异构化反应引起的。视紫红质为含 11-顺式视黄醛的蛋白质，在外界光作用下，发生异构化反应，引起视紫红质中肽键的变化，产生一个神经脉冲，传递给大脑而引起视觉。

靛蓝类染料的顺反异构具有可逆性好、光异构化效率高等优点[54]。有关顺反异构化的更详细讨论见本书第 6 章光异构化反应。

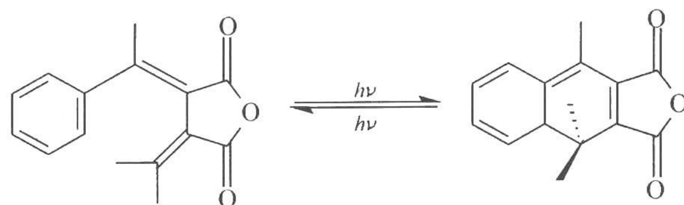
5）氧化还原反应

热稳定的稠环芳香化合物在光和氧作用下，亦可发生光致变色反应[55]。

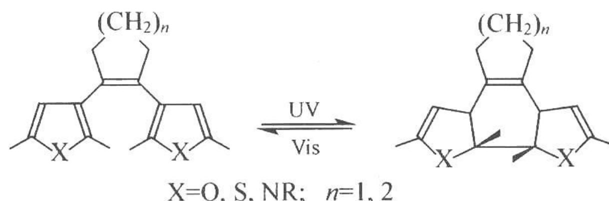


6）周环反应体系

俘精酸酐是这一类化合物的代表之一。一般情况下，俘精酸酐反应过程中不产生活泼的自由基、离子或偶极中间体，因此其热稳定性和抗疲劳性与螺吡喃相比获得了很大提高。



杂环二芳基乙烯类光致变色材料也属于这种类型。近年来受到了人们的极大关注。其中，Irie 等进行了深入细致地研究工作[56~59]。全氟环戊烯为母体的二芳基乙烯由于其良好的热稳定性和抗疲劳性而备受青睐。近年来，樊美公等[60]发展了一类环烯和杂环烯类二芳基乙烯，由于合成原料易得，方法简单，具有广泛的发展前景和潜在的应用价值。双杂环环烯化合物的光致变色反应表示如下：



7）光致变色化合物的酸致变色

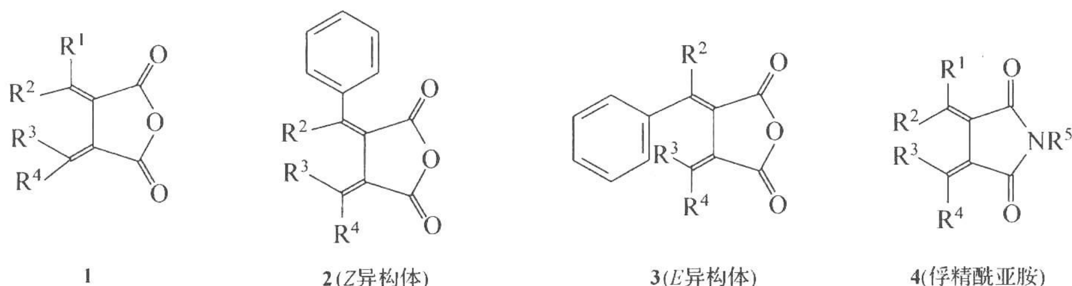
酸致变色“Acidichromism”是樊美公等[61~64]创造的一个新名词。这是一个新概念，它是为了描述光致变色化合物如螺噁嗪类遇酸变色现象而提出的。酸致变色前后的物种仍然具有光致变色性质。

10.1.2 俘精酸酐家族化合物

1. 概述

俘精酸酐类光致变色化合物是取代的琥珀酸酐衍生物，近年来获得了广泛、深入的研究，已有一些相关的综述发表[65~67]。2000 年 Yaokoyama[68]进行了新的评述。

1907 年，Stobbe[69]首先发现了一些苯基取代的双亚甲基琥珀酸酐在固态状态下的光致变色现象。由于这些化合物通常都呈漂亮的黄色，他称之为俘精酸酐（fulgide，该词来源于拉丁词 fulgere，代表光亮、耀眼之意），在 Whittall 的综述中做了详细评论。俘精酸酐的通式如化合物 **1** 所示：

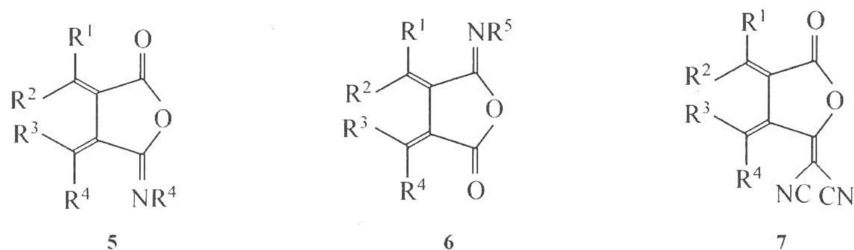


在俘精酸酐的通式 **1** 中，至少 4 个取代基之一为芳香环或芳香杂环。以苯基为例，俘精酸酐的结构可以视为已三烯构型，有不同的异构体 *Z* 构型 2 或 *E* 构型 **3**。其中 *E* 构型具有“全顺式已三烯”结构单元，可以进行环化反应。

若俘精酸酐**1**有4个不同的取代基，则可存在4个几何异构体：(E,E)、(E,Z)、(Z,E)或(Z,Z)。1968年，Santiago和Becker等[70]对一系列苯基取代俘精酸酐的光物理和光化学过程进行了较为系统的研究，并首次指出俘精酸酐的成色过程是一种单分子反应，产物为1,8a-二氢萘衍生物(1,8a-DHN)。其后，Heller等[71~73]进一步证实了俘精酸酐的光成色反应是一种符合Woodward-Hoffmann选择规则的周环反应。

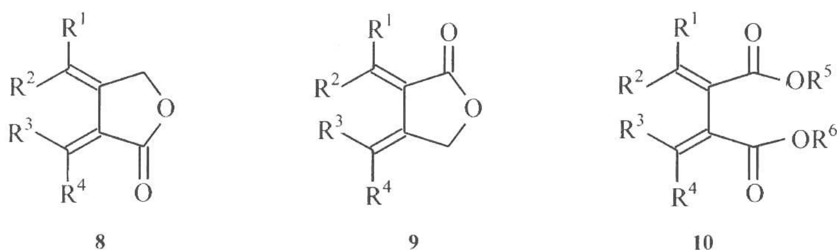
杂环俘精酸酐的出现导致了对俘精酸酐的研究迅速发展，由于杂环俘精酸酐良好的热稳定性和抗疲劳性，使其有可能具有实际应用前景。

Heller等在研究俘精酸酐化合物的基础上，最先发展的一类俘精酸酐衍生物是俘精酰亚胺(fulgimide)[72]，它是取代的琥珀酰亚胺衍生物，其通式如化合物**4**所示。异俘精酰亚胺(isofulgimide)是1993年Heller等首先制备的[67]，它是由亚胺基取代俘精酸酐的酸酐环的一个羰基氧所得的俘精酸酐衍生物。根据所替代的氧的位置不同，可分为α-异俘精酰亚胺**5**和β-异俘精酰亚胺**6**(假设R^2为取代的芳基或杂芳基)。



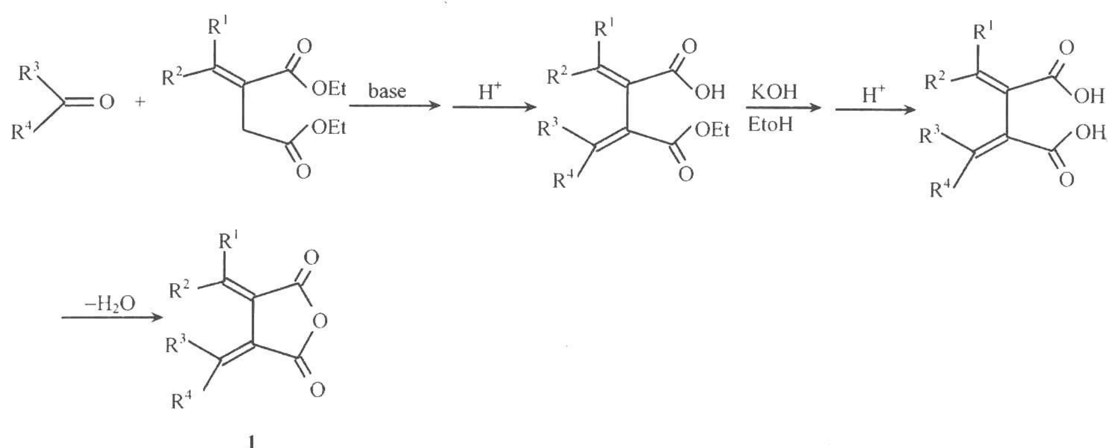
同年，Heller等还报道了一类新的光致变色化合物——俘精酸酐的二氰亚甲基衍生物，根据IUPAC命名规则，该化合物可称为5-二氰亚甲基-四氢呋喃-2-酮衍生物(5-dicyano-methylene-tetrahydrofuranone-2 derivative) **7**。

俘精酸内酯(fulgenolide)和俘精酸酯(fulgenate)是另外两类俘精酸酐衍生物[73~75]。俘精酸内酯包括L-俘精酸内酯**8**和U-俘精酸内酯**9**(假设R^2为取代的芳基或杂芳基)。其中，只有L-俘精酸内酯具有光致变色性。对俘精酸酯**10**而言，具有良好的光致变色性，而且呈色体的吸收比相应的俘精酸酐的呈色体蓝移很多。

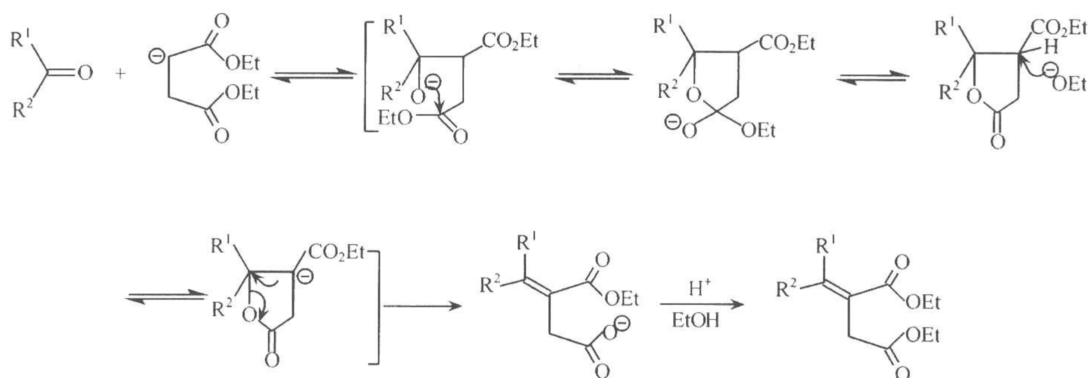


以下将就俘精酸酐及其衍生物的合成，光致变色性质和反应机制分别予以讨论。

一般情况下，俘精酸酐由取代的芳环或杂芳环醛、酮与取代的亚甲基丁二酸二酯通过Stobbe缩合反应制得半酯，再经过皂化和脱水得到俘精酸酐(图解10.4)，所得产物通常为E和Z的混合物。取代的亚甲基丁二酸二酯也是经由Stobbe反应制备的。早在1951年，Johnson等[76]就对Stobbe缩合的反应类型、条件和机制进行了讨论，他们提出的Stobbe缩合反应机制已经得到公认，其中包含有一个内酯中间体的形成，在碱性条件下，此内酯可选择性的生成半酯，再经酯化反应就可制得取代的亚甲基丁二酸二酯(图解10.5)。

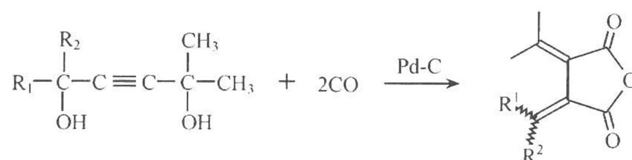


图解 10.4　俘精酸酐的 Stobbe 缩合合成法



图解 10.5　Stobbe 缩合反应机制

Kiji[77]报道了采用 Pd-C 催化的 1,4-二醇-2-丁炔的羰基化反应制备俘精酸酐的方法。此方法产率高，不过只适于某些特定取代基的俘精酸酐的制备，难以推广，但毕竟为俘精酸酐的合成开辟了一个新途径(图解 10.6)。

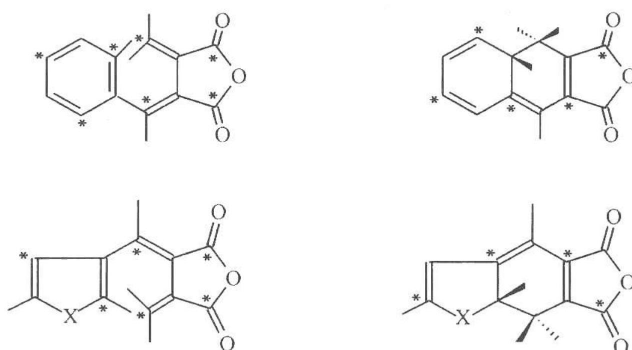


图解 10.6　俘精酸酐的催化合成法

Freuduberg 等[78]研究了反式-肉桂酸酯和(E,Z)-双苯亚甲基琥珀酸二乙酯的吸收谱，发现二者的吸收光谱相似，而不同于 1,4-二苯基丁二烯的吸收光谱。Heller[70]也证明俘精酸酐(E,Z)-双(α-苯乙叉)琥珀酸酐的紫外-可见吸收光谱几乎与 1∶1 的(E,E)和(Z,Z)俘精酸酐混合物的吸收光谱相同。由此可见俘精酸酐体系有两个独立的发色团。

俘精酸酐及其呈色体的物理化学性质和结构已进行过深入研究[79~86]。X 晶体衍射都表明为非平面结构，但呈色体相对于开环体而言，平面性大大增加，芳环上的取代基效应仍然可以用简单的共振理论加以解释。图解 10.7 中给出了单芳基取代的俘精酸酐及其呈色体的基本结构。其中，用星号标出的位置给电子取代基可以与分子内的 α,β-不饱

和羰基发色团共轭；在非星号位置，给电子基团的共轭作用很弱。然而，光环合反应发生后，星号（＊）所在的位置在碳原子之间要发生更迭。

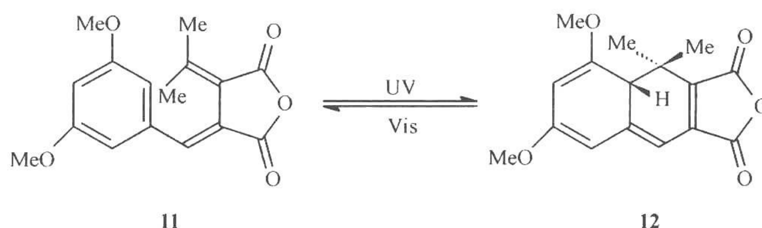


图解 10.7　俘精酸酐及其呈色体发色团的共轭电子效应示意图

2. 芳香环取代俘精酸酐

俘精酸酐是芳环取代的双亚甲基琥珀酸酐衍生物，其通式如结构 **1** 所示。一些苯基取代的俘精酸酐首先是由 Stobbe 发现的。早期的研究也集中在苯基取代俘精酸酐体系[71~73,80,83,87~90]。

一些苯基取代俘精酸酐在晶态、溶液、玻璃和聚合物中都观察到了光致变色现象。芳基取代俘精酸酐的呈色体根据其结构不同一般呈黄、橙、红或蓝色。但其呈色体具有显著的溶剂化显色现象。而俘精酸酐的吸收光谱则几乎不受溶剂影响（表 10.1）。此效应在杂环俘精酸酐体系中更为明显。俘精酸酐 **11** 的光致变色反应如图解 10.8 所示。



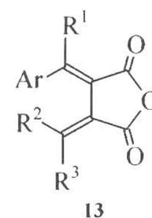
图解 10.8　苯基取代俘精酸酐的光致变色反应

表 10.1　苯基俘精酸酐 11 及其呈色体 12 在不同溶剂中的吸收光谱数据

化合物	$\lambda_{max}(\lg\varepsilon)$			
	甲基环己烷	四氯化碳	甲苯	邻二氯苯
11	329(4.18)	332(4.07)	336(3.92)	336(4.11)
12	520	525	540	560

注：λ_{max}的单位为 nm。

取代基的电子和立体效应都能影响俘精酸酐的光致变色性能，这种影响在甲氧苯基取代的俘精酸酐 **13** 中得到充分体现，如表 10.2 所示。从表 10.2 可以看出，当R^1＝CH_3 时所有的化合物都具有光致变色性。当 R^1 和 R^3 都是氢时，除 R^2 为苯基之外，都不具备光致变色性。



若甲氧基取代在苯环的 3 位和 5 位，由于甲氧基中的氧上 p-非键

电子在俘精酸酐中基本不参与共轭而在呈色体中却共轭较好，使得 3 位和 5 位甲氧基对俘精酸酐影响较小但却显著引起呈色体吸收光谱红移；相反的是，2 位、4 位或 6 位取代基对呈色体影响较小但却使俘精酸酐的吸收光谱略微红移，此外，3 位和 5 位甲氧基还增加俘精酸酐光成色反应的敏感性[73]。

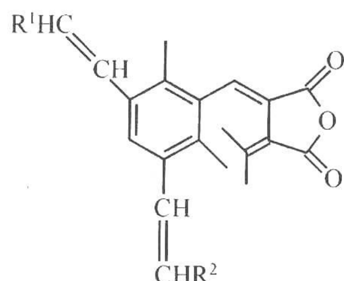
表 10.2 苯基俘精酸酐 13 中的取代基效应[71, 72]

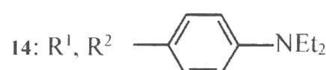
化合物	Ar	R^1	R^2	R^3	光致变色性
13a	Ph	H	Ph	H	(+)
13b	Ph	H	Ph	Ph	(+)
13c	*o*-MOP	H	Me	Me	(−)
13d	*p*-MOP	H	Me	Me	(−)
13e	*p*-MOP	H	*p*-MOP	H	(−)
13f	3,4-DMOP	H	3,4-DMOP	H	(−)
13g	3,4,5-TMOP	H	3,4,5-TMOP	H	(−)
13h	2,5-DMOP	H	Me	Me	(−)
13i	2,5-DMOP	Me	Ph	H	(+)
13j	2,5-DMOP	Me	Me	Me	(+)
13k	3,5-DMOP	H	Me	Me	(+)
13l	3,5-DMOP	Me	Me	Me	(+)
13m	3,5-DMOP	Me	*p*-MOP	H	(+)
13n	2,3,4-TMOP	H	Me	Me	(−)
13o	2,3,4-TMOP	Me	Me	Me	(+)
13p	2,4,5-TMOP	Me	Me	Me	(+)

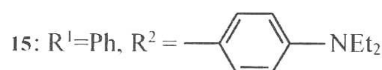
注：MOP 为甲氧基苯基；DMOP 为二甲氧基苯基；TMOP 为三甲氧基苯基；(−) 无光致变色性；(+) 具有光致变色性。

近年来发现，双给电子取代基引入到苯基俘精酸酐以后，其光致变色性能得到了很大的改善[91,92]。表 10.3 给出了化合物 **14**～**16** 的制备产率、光谱性质和抗疲劳性。

3，5-双给电子基的引入导致了 1,8*a*-DHN 的吸收光谱显著红移，而且消光系数也大为增加，成色速率也增大。例如，化合物 **14** 的光成色量子产率是 0.65(366nm 紫外光照射)，而消色量子产率为 0.052(在 556～534nm 区域与消色光波长无关)。其抗疲劳性也得到了提高。







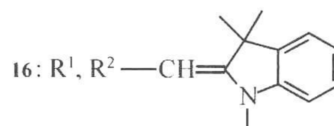


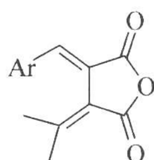
表 10.3　俘精酸酐 14～16 的制备产率、熔点与在甲苯中的最大吸收波长和抗疲劳性能

化合物	构型	产率	熔点/℃	λ_{max}/nm		循环次数光疲劳性	
				E^*	C^*	循环次数[a]	PF%[b]
14	*Z*	20%	211～213	366	633	500	0.09
15	*Z*	14%	193～194	361	610	300	0.22
16	*Z*	14%	164～169	368	678	100	0.67

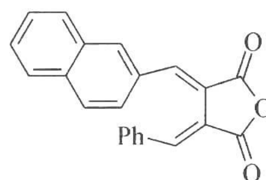
* *E* 代表 *E* 式俘精酸酐，*C* 代表俘精酸酐的呈色体。

a 光呈色和光漂白循环次数；b 经光成色/漂白循环后在最大吸收处测得吸收减少百分数。

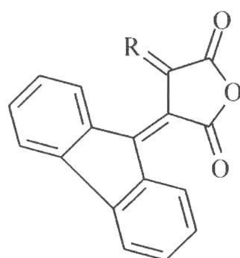
其他一些芳环取代俘精酸酐也有所报道。例如，萘基俘精酸酐 **17** 和 **18**[87,93]、亚芴基俘精酸酐 **19**[65, 94]、双蒽亚甲基俘精酸酐 **20**[95] 和二茂铁取代俘精酸酐 **21**[96]。其中二茂铁俘精酸酐没有光致变色性，在紫外光照射时只进行顺反异构化反应。另外，双 *β*-蒽亚甲基琥珀酸酐在紫外光照时发生[4＋4]环合加成反应生成淡黄色产物，这与通常的俘精酸酐的光致电环化反应不同。



17 a：Ar＝*α*-萘基　**b**：Ar＝*β*-萘基



18

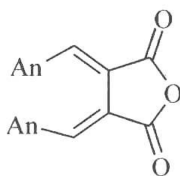


19

a：R＝芴叉基

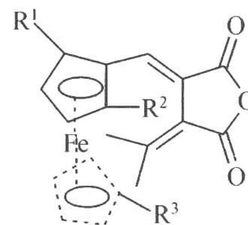
b：R＝二苯叉基

c：R＝3,4,5-三甲氧苯基乙叉基



20

An＝9-蒽基



21

a：R^1,R^2,R^3＝H

b：R^1,R^2＝H,R^3＝OMe

c：R^1,R^3＝H,R^2＝OMe

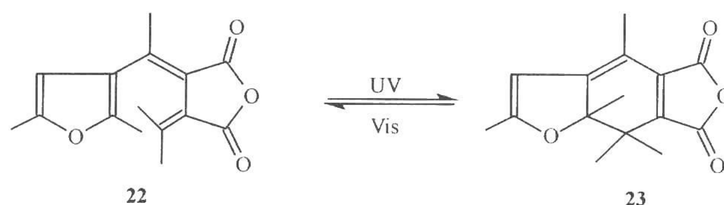
d：R^2,R^3＝H,R^1＝OMe

3. 杂环取代俘精酸酐

1）呋喃取代俘精酸酐

呋喃取代俘精酸酐是发现最早、研究最广泛深入的一类俘精酸酐。Stobbe[97] 最早合成了 2-呋喃俘精酸酐并研究了它的光化学性质，但对其光致变色性没有很好研究。20 世纪 70 年代末，Heller 等[18, 98～100] 开始对 3-呋喃取代俘精酸酐进行全面而系统的研究，发现 3-呋喃取代俘精酸酐具有很好的光致变色性。第一个热稳定、抗疲劳的俘精酸酐是

(E)-α-2,5-二甲基-3-呋喃乙叉(异丙叉)琥珀酸酐(**22**),并已有商品出售(商品名 Aberchrome 540)。其光致变色所涉及的反应如图解 10.9 所示。



图解 10.9　Aberchrome 540(**22**)的光致变色反应

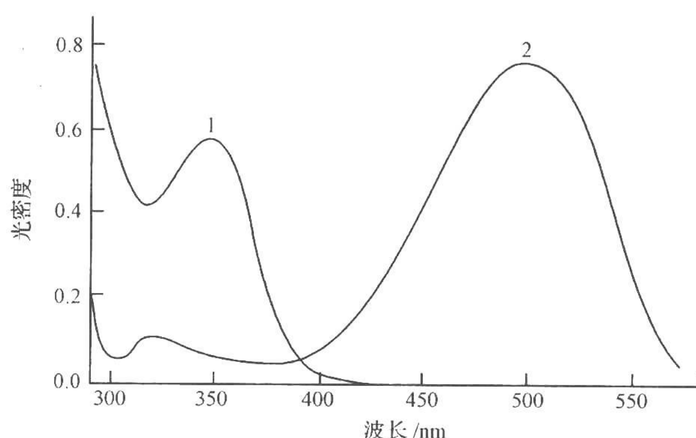
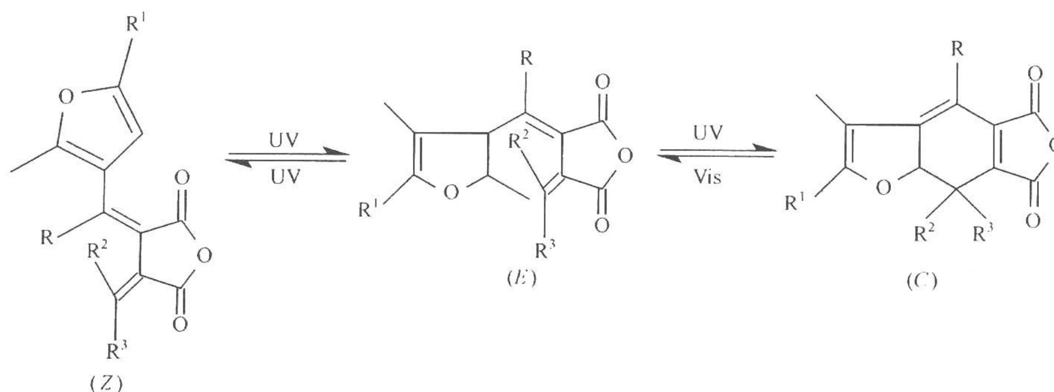


图 10.3　Aberchrome 540 在甲苯中紫外光照射前后的吸收光谱变化

1. 光照前;2. 光照后

光致变色反应前后的吸收光谱如图 10.3 所示。在紫外光照射下,淡黄色的俘精酸酐 **22** 经环合反应生成橙红色的呈色体 7,7a-二氢苯并呋喃衍生物 7,7a-DHBF **23**。此呈色体的最大吸收波长在甲苯中为 494nm,且在俘精酸酐的吸收区域(小于 400nm)几乎没有吸收,这表明在激发光的波长范围内,呈色体不会作为内滤光器而影响光成色过程。此外,该俘精酸酐在甲苯中的光成色量子产率为 0.20,而且在 313～366nm 范围内与激发光波长无关。在 10～40℃ 范围内,温度对光成色量子产率影响甚微[99]。此化合物的热稳定性、抗疲劳性能也比较好,已作为露光计使用,既可以作为稳态露光计[100,101],又可应用于短寿命中间体或激光闪光光解实验中[102]。

众所周知,高效光致变色性质对其应用是十分必要的[18,103,104],即光成色、光消色都要高效率,同时尽可能减少副反应。为了解决上述问题,主要集中于设计合成俘精酸酐中与己三烯相连的碳原子上的取代基变化。首先讨论 α-取代基的影响,其光反应见图解 10.10,光成色量子产率见表 10.4。



图解 10.10　呋喃俘精酸酐(**24～27**)的光化学反应

表 10.4 呋喃俘精酸酐 24($R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$)在氯仿中的光反应量子产率

化合物	R	$\Phi_{E\to C}$[a]	$\Phi_{E\to Z}$[a]	$\Phi_{Z\to E}$[a]	$\Phi_{C\to E}$[b]
22	Me	0.19	0.13	0.11	0.035
24a	Et	0.34	0.06	0.12	0.027
24b	*n*-Pr	0.45	0.04	0.10	0.044
24c	*i*-Pr	0.62	0.00	0.06	0.040
24d	*t*-Bu	0.79	0.00	—	0.034[c]

a. 用 366nm 光照射；b. 用 492nm 光照射；c. 在甲苯和室温下。

在图解 10.10 中，当 R＝H 时，没有光致变色性，紫外光照只发生顺反异构化反应[104]。当 R 基团增大时，其 *E* 式构型的光成色量子产率亦随之增大，而顺反异构化量子产率则降低，但光消色所受影响较小。当 R 为异丙基时，顺反异构化有效地被抑制($\Phi_{EZ}=0$)[77,105~109]。

呋喃俘精酸酐中的取代基效应还体现在 δ-烷叉取代基的变化。烷叉取代基的改变主要由 Heller[67, 101, 103, 104]和 Yokoyama[105~107]两个研究小组各自独立进行的。Heller 等报道了俘精酸酐中用二环丙亚甲基替代异丙叉时，呈色体 1,7*a*-DHBF 的长波吸收带红移，这清楚地表明亚甲基取代基影响呈色体的最大吸收，表 10.5 列举了一些不同取代亚甲基俘精酸酐的光谱数据和光成色反应量子产率。

表 10.5 呋喃俘精酸酐 25($R = R^1 = CH_3$)在甲苯中的光谱数据和光反应量子产率

化合物	R^2, R^3	$E[\lambda_{max}(\varepsilon_{max})]$	$Z[\lambda_{max}(\varepsilon_{max})]$	$C[\lambda_{max}(\varepsilon_{max})]$	$\Phi_{E\to C}$[a]	$\Phi_{E\to Z}$[a]	$\Phi_{Z\to E}$[a]	$\Phi_{C\to E}$[b]
22	Me Me	343(6700)	353(8400)	494(9230)	0.19	0.13	0.11	0.048
25a	Et Et	344(6300)	—	500(9900)	0.08	—	—	0.19
25b	CP* CP*	—	—	500(-)	—	—	—	—
25c	NBO*	348(5140)	355(8750)	514(7340)	0.20	0.30	0.42	0.057
25d	ADD*	344(5090)	357(9090)	519(6880)	0.12	0.10	0.10	0.21

注：λ_{max}的单位为 nm；ε_{max}的单位为 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。

* CP 为环丙基；NBO 为降冰片烷叉基；ADD 为金刚烷叉基。

a. 用 366nm 光照射；b. 用 492nm 光照射。

从表 10.5 中可以看出，二环丙亚甲基的立体作用并不显著增加开环量子产率，只有很大的刚性基团如金刚烷叉才明显增加开环量子产率。

由表 10.4 和表 10.5 可见，α 位取代基增大将导致 Φ_{EC} 增加，而 δ 位亚甲基取代基团增大则导致 Φ_{CE} 增加。如果将二者结合起来，必然会使 Φ_{EC} 和 Φ_{CE} 同时增大。为了得到上述成色和消色量子产率都较大的俘精酸酐，Heller[104] 和 Yokoyama[105, 106] 等都做出了出色的贡献。Yokoyama 等报道了用金刚烷叉或二环丙亚甲基替代异丙叉，同时 α 位用异丙基取代甲基得到俘精酸酐 **26**，其光谱数据和光反应量子产率收集在表 10.6 中。

表 10.6　俘精酸酐 26[R=—CH(CH$_3$)$_2$，R^1=CH$_3$]在甲苯中的光谱数据和光反应量子产率

R^2R^3C	$E(\lambda_{max})$	$Z(\lambda_{max})$	$C(\lambda_{max})$	$\Phi_{E\to C}$ [a]	$\Phi_{E\to Z}$ [a]	$\Phi_{Z\to E}$ [a]	$\Phi_{C\to E}$ [a]	$\Phi_{C\to E}$ [b]
26a　NBO	343	—	515	0.56	0.01	0.01	0.00	0.049
26b　ADD	337	355	520	0.51	0.02	0.05	0.28	0.26

注：λ_{max}的单位为 nm。

NBO=降冰片烷叉基；ADD=金刚烷叉基。

a. 366nm 光照射；b. 492nm 光在室温下照射。

从表 10.6 可知化合物 **26**α 位有异丙基而δ 位为刚性的金刚烷基团时，成色量子产率 Φ_{EC}为 0.51，是俘精酸酐 **22** 的近 3 倍；消色量子产率 Φ_{CE}则为 0.26，是呈色体 **23** 的 7 倍多。但是，在俘精酸酐 **26b** 中，紫外光照时 E 俘精酸酐的呈色体的消色量子产率是不可忽略的。Heller 等也有类似研究报道[109]。

Whittall[66]指出，在呋喃俘精酸酐中，呋喃环的 2 位甲基对提高疲劳度非常必要。由于 2,4-二烷基-3-乙酰基呋喃存在很大的立体障碍，对 Stobbe 缩合反应不利，因而呋喃环上取代基的变化通常都是在 2 位和 5 位，且 5 位取代基在呈色体 7,7*a*-DHBF 中能与主发色团共轭。Heller 等[110]设计并合成了一系列 5-取代-3-呋喃基俘精酸酐 **27**，光谱数据列于表 10.7 中。

表 10.7　呋喃俘精酸酐 27(R = CH$_3$)及其呈色体 28 在甲苯中的吸收光谱数据

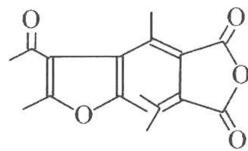
化合物	R^1	R^2R^3C	λ_{max}	ε_{max}
27a	H	IPD	330	6920
27b	Me	IPD	343	6780
27c	Ph	IPD	354	6305
27d	*p*-MOP	IPD	366	6000
27e	*p*-TPP	IPD	—	—
27f	*p*-DAP	ADD	—	—
28a	H	IPD	473	6950
28b	Me	IPD	494	8200
28c	Ph	IPD	520	15750
28d	*p*-MOP	IPD	540	18200
28e	*p*-TPP	IPD	588	26250
28f	*p*-DAP	ADD	612	18500

注：λ_{max}的单位为 nm；ε_{max}的单位为 $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。

p-MOP=*p*-甲氧苯基；*p*-TPP=*p*-四氢吡咯基苯基；*p*-DAP=*p*-二甲胺基苯基；IPD=异丙叉基；ADD=金刚烷叉基。

从表中数据可以看出：在溶液中，俘精酸酐 **27a**～**f** 有相似的光致变色性，5 位供电子基团的引入使俘精酸酐和其呈色体的吸收均红移，但对呈色体的吸收光谱红移更加显著。例如，化合物 **28f** 的 λ_{max}=612nm(甲苯中)，比 **28a** 长 100nm 以上。Tomada 等[111]报道了 4 位含有乙酰基的呋喃俘精酸酐 **29**，其成色量子产率 Φ_{EC}仅为 0.1，而消色量子产率却很高 Φ_{CE}=0.39，相应呈色体的最大吸收波长较短，只有 472nm，由此看来，4-位取代基的电

子效应也可以影响成色、消色反应性和呈色体的吸收波长。

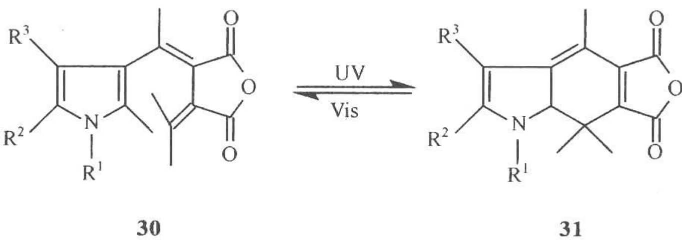


29

2）其他杂环取代俘精酸酐

文献中报道的还有 3-噻吩取代俘精酸酐[77,104,112～116]，3-吲哚基取代俘精酸酐[117～128]，3-吡咯基取代俘精酸酐[120,129～137]，以及 4-噁唑、4-吡唑、4-噻唑和 4-异噁唑等取代的俘精酸酐[120,138]。

近 10 余年来，樊美公等[131～137]合成了一系列吡咯类俘精酸酐衍生物，并且研究了这些化合物的光致变色机制，其光致变色反应如图解 10.11。



图解 10.11　吡咯俘精酸酐的光致变色反应

他们测定了不同溶剂中吡咯俘精酸酐的吸收光谱，发现随着溶剂极性的变化，吡咯俘精酸酐的吸收光谱变化在 15～30nm 之间，但是溶剂极性对其呈色体的吸收光谱影响较大(表 10.8)，随着溶剂极性的增加呈色体的吸收红移大约 50～100nm。

表 10.8　溶剂极性对俘精酸酐 30 和呈色体 31 的吸收最大波长(λ_{max})的影响

化合物	在溶剂中[$E_{T(30)}$]λ_{max}/nm					
	甲醇 (55.5)	乙腈 (46.0)	丙酮 (42.2)	二氧六环 (36.0)	甲苯 (33.0)	环己烷 (31.2)
30e	390	380	380	379	370	360
30f	380	380	375	370	370	365
30h	390	387	385	380	380	375
30k	360	352	350	340	348	338
30m	—	390	—	385	380	370
30a	390	385	385	380	380	375
30p	390	385	385	—	380	370
30r	380	380	378	—	380	380
31e	640	632	620	600	612	590
31f	670	665	660	630	630	600
31h	715	712	695	660	660	625
31k	640	649	635	616	610	596
31m	—	700	—	660	630	600
31a	710	705	705	670	665	640
31p	707	705	694	—	665	640
31r	637	635	626	—	610	590

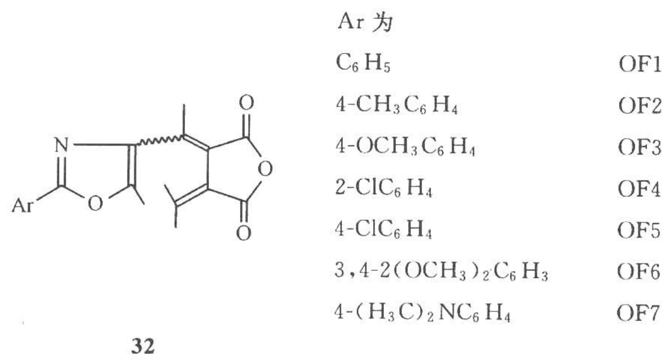
表 10.8 中各化合物的取代基如下：

	e	f	g	h	k	m	a	p	r
R^1	p-$C_6H_4OCH_3$	Me	p-$C_6H_4OCH_3$	Me	C_6H_5	Me	Me	$C_{18}H_{37}$	p-$C_{18}H_{37}OC_6H_4$
R^2	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	H	C_6H_5	Me	C_6H_5	C_6H_5
R^3	H	H	H	Me	C_6H_5	$(CH_3)_2$	Me	Me	H

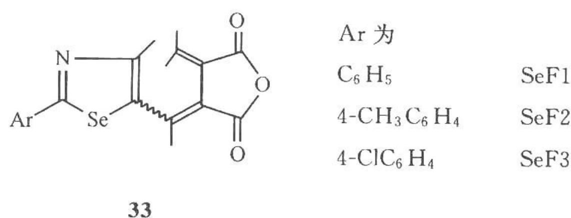
研究结果发现，*N*-烷基取代化合物的最大吸收长于 *N*-芳基取代物；*N*-烷基取代的链长对吸收光谱影响不大；当 R^2 为氢原子时，最大吸收出现在短于取代基存在时的吸收的位置。

他们用 X 射线衍射法测定了吡咯俘精酸酐 **30** 的晶体结构，发现，分子为相当扭曲的构型，酸酐环和吡咯环之间的两面夹角为 128.6°，而苯环和吡咯环之间的夹角为 122.9°，环己三烯单元中的单键和双键的键长部分发生均化，也就是说，共轭体系中 π 电子为部分非定域。这种构型与噻吩取代俘精酸酐类似。当吡咯俘精酸酐 **30** 用光照射后，形成 7，7a-二氢-5，6-酸酐吲哚衍生物 **31**。这个化合物有一个近乎平面的结构，因此它的吸收最大出现在可见区。这种平面分子结构有利于分子内电荷转移态的形成，也就是说，分子中吡咯环内取代氮基可看作为电子给体，羰基为电子受体，因此，呈色体 **31** 的吸收强烈地受溶剂极性的影响，随着极性的增加，吸收光谱发生红移。

最近，樊美公等[139,140]系统合成并深入研究了含双杂原子杂环俘精酸酐，噁唑和硒唑俘精酸酐（**32** 和 **33**）。如图解 10.12 和图解 10.13 所示。



图解 10.12　不同取代的噁唑俘精酸酐化合物



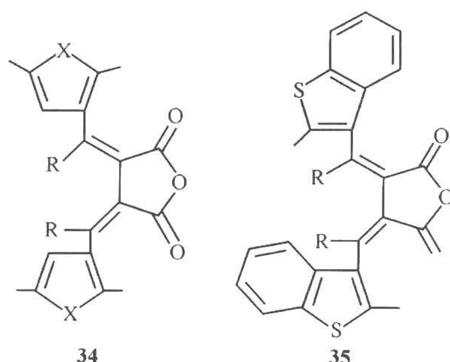
图解 10.13　不同取代的硒唑俘精酸酐化合物

3）双杂环取代俘精酸酐

近年来，对于双杂环取代的俘精酸酐也开展了研究。

Kiji 等[141]于 2000 年报道了这种化合物的合成，Kiji 等在 90℃ 和 70～80atm（1atm=1.013 25×10^5 Pa）的高压下，以 Pd-C 为催化剂，利用 1，4-双杂环取代的 1，4-二醇-2-丁炔

的羰基化的方法合成了 6 个目标产物，如图解 10.14 所示。



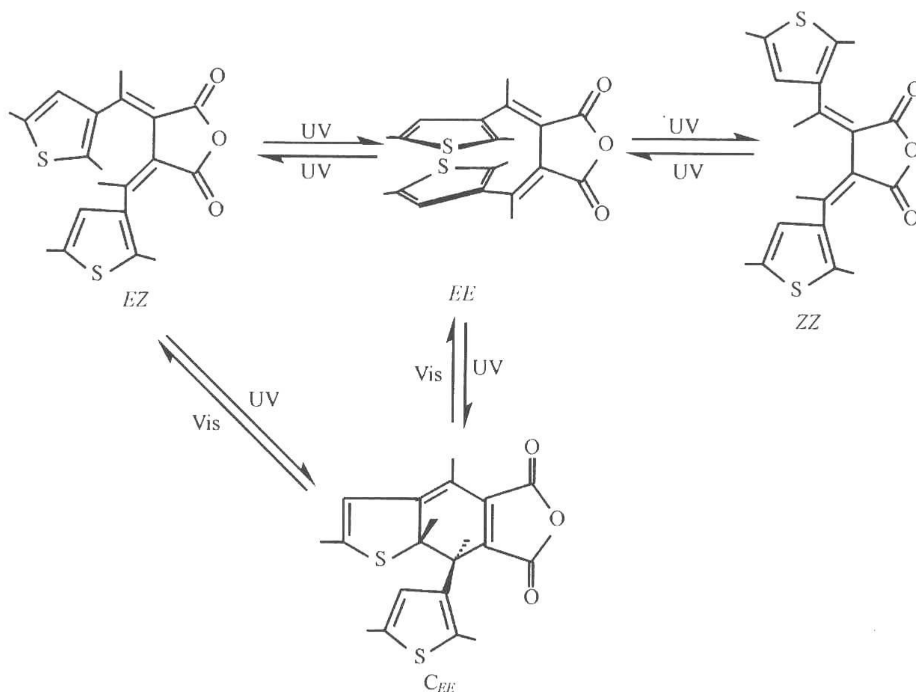
图解 10.14 双杂环取代的俘精酸酐

34a，X=S，R=CH_3；**34b**，X=S，R=i-C_3H_7；**34c**，X=O，R=CH_3；**34d**，X=O，R=i-C_3H_7。

35a，R=CH_3；**35b**，R=i-C_3H_7

这种方法的优点是合成步骤少，但反应要在高温高压下进行，且需要使用毒性很大的一氧化碳，对反应装置密闭性要求比较高，很难推广。

随后，Yokoyama 等报道了对双呋喃和双噻吩取代的俘精酸酐的光致变色性质的研究[142]，其良好的光致变色性引起了众多研究人员的兴趣。如图解 10.15 和图 10.4 所示，双噻吩杂环俘精酸酐的开环体最大吸收波长在 366nm，闭环体最大吸收波长在 532nm，近似于单噻吩杂环俘精酸酐。



图解 10.15 双噻吩取代的俘精酸酐及其光成色反应示意图

闫起强等[143]设计利用连续的 Stobbe 缩合反应，合成双杂环取代的俘精酸酐获得了成功。先使用一个杂环醛或酮与丁二酸二乙酯反应生成单杂环取代的丁二酸二乙酯，后者再与另一杂环醛或酮反应，再经过皂化、脱水，获得双杂环取代俘精酸酐，其结构如化合

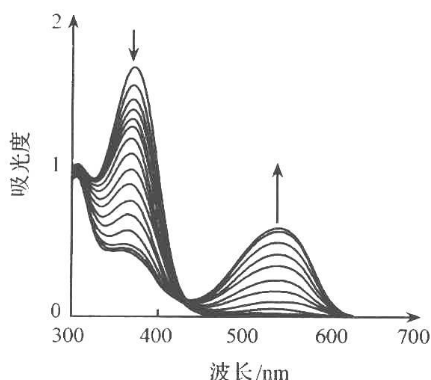
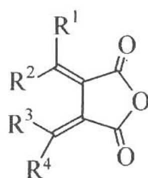


图 10.4　366nm 光源照射下双噻吩 ZZ 式的紫外光谱变化

光照时间/h:0、0.5、1、1.5、2、2.5、3.5、5、7、9、12、15、20、30、40、80

物 **36** 所示。

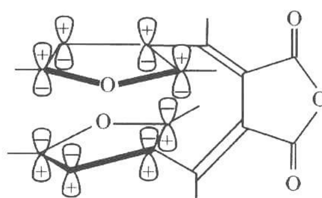


36

36a,	$R^2=R^4=$甲基,	$R^1=R^3=$2,5-二甲基呋喃-3-基
36b,	$R^1=R^3=$甲基,	$R^2=R^4=$2,5-二甲基噻吩-3-基
36c,	$R^1=R^3=$氢,	$R^2=R^4=$3-甲基噻吩-2-基
36d,	$R^2=$甲基,$R^3=$氢,	$R^1=$2,5-二甲基噻吩-3-基
		$R^4=$1,2,5-三甲基吡咯-3-基
36e,	$R^2=$甲基,$R^3=$氢,	$R^1=$2,5-二甲基噻吩-3-基
		$R^4=$3-甲基噻吩-2-基

连续 Stobbe 缩合反应合成双杂环俘精酸酐与 Kiji 等所采用的合成路线相比,这条合成路线具有原料易得,反应在常温和常压下进行,既可用于相同双杂环取代俘精酸酐的合成,也可用于不同杂环取代俘精酸酐的合成等优点。

对双呋喃取代俘精酸酐 **36a** 的合成产物的单晶衍射结果发现,主要以 *EE* 构型存在。这是由于两个呋喃环之间的空间 π 电子共轭效应的存在,使反应过程中稳定了 *EE* 构型(图解 10.16)。

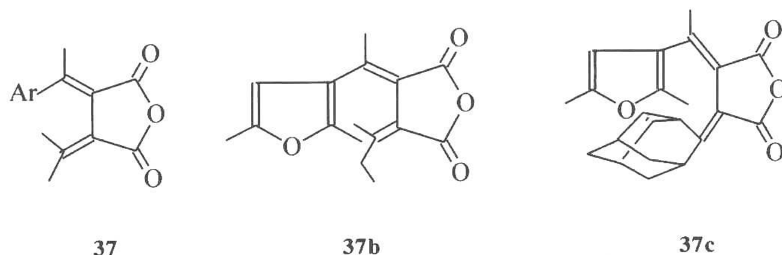


图解 10.16　两个呋喃环之间的空间 π 电子共轭效应

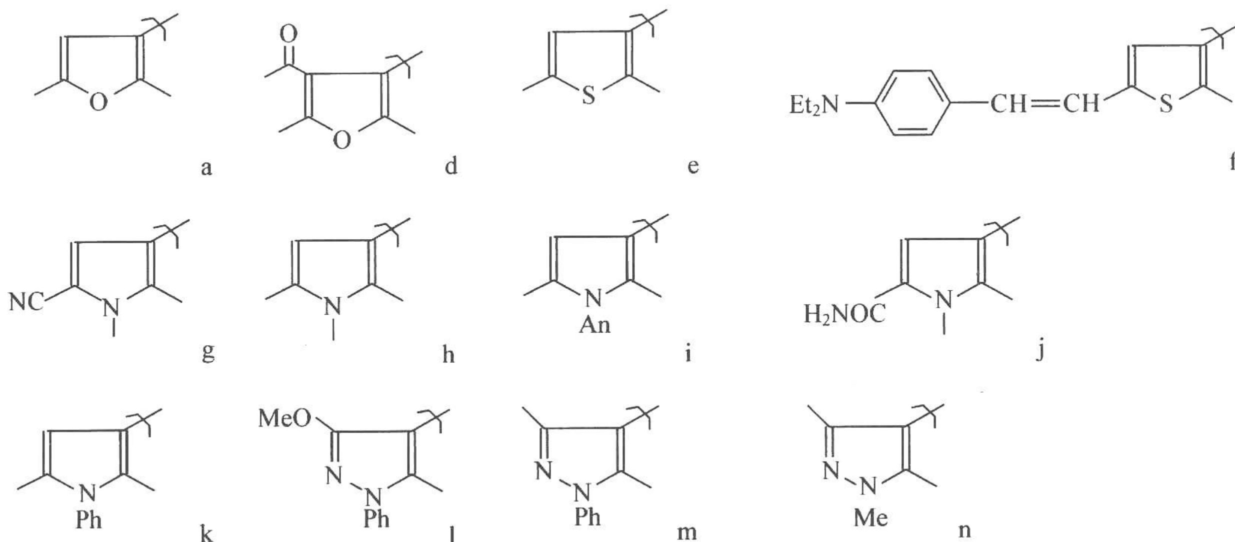
对由硫原子取代氧原子形成的杂环而言,由于硫原子与氧原子相比具有更大的原子半径,当两个杂环以 *EE* 构型排列时,空间的位阻效应较大,减弱了两个杂环间的空间 π 电子共轭效应,结果则以 *ZZ* 和 *EZ* 构型更较稳定,产物以二者的混合物为主。

4. 俘精酸酐的分子结构与光致变色性能之间的关系

在分别介绍了同一种杂环俘精酸酐不同位置的取代基效应之后，再进一步综合讨论杂环类型和杂环上取代基对俘精酸酐光致变色性能的影响和分子结构与光致变色性能之间的关系。



化合物 37 中的其他 Ar 基团如下：



近年来，在这方面的研究十分活跃，成功地合成了众多杂环类型的俘精酸酐，也合成了多种俘精酸酐衍生物。Tomoda 等[111,120,138]比较了下述结构(化合物 **37**)的杂环俘精酸酐的光谱性质和光致变色性能，结果分别列于表 10.9 和表 10.10 中。

表 10.9　俘精酸酐 37 在甲苯中的光谱性质和光反应量子产率

化合物	$E[\lambda_{max}(\varepsilon_{max})]$	$C[\lambda_{max}(\varepsilon_{max})]$	Φ_{EC}	Φ_{CE}
37a	345 (6100)	495 (9200)	0.19(311)	0.048 (512)
37b	344 (6300)	500 (9900)	0.08(366)	0.19 (511)
37c	—	—	0.12(311)	0.34 (510)
37d	318 (5700)	472 (8300)	0.11(311)	0.39 (477)
37e	333 (5100)	520 (5300)	0.16(311)	0.14 (535)
37f	382 (41400)	595 (30500)	0.09(366)	0.0043 (591)
37g	343 (8400)	569 (6800)	0.10(366)	0.49 (556)
37h	370	662	—	—
37i	380	636	—	—
37j	355	629	—	—

注：λ_{max}的单位为 nm；ε_{max}的单位为 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。

表 10.10 俘精酸酐 37 在 PMMA 膜中的光化学疲劳和热化学降解

化合物	光化学疲劳性[a]			热化学降解性[b]		
	循环次数	$(A_0-A)/A_0$	PF/%	时间/d	$(A_0-A)/A_0$	TD/%
37a	18(15)	0.50(0.10)	2.8(0.7)	1	0.90	90
37e	16(15)	0.50(0.22)	3.1(1.4)	10	0.35	3.5
37g	6(8)	0.50(0.50)	8.3(6.2)	5	0.50	10
37h	12(15)	0.50(0.42)	4.2(2.8)	1	0.70	70
37i	17(15)	0.50(0.36)	3.0(2.4)	1	0.60	60
37j	10(9)	0.50(0.50)	5.0(5.5)	1	0.50	50
37k	20(15)	0.42(0.38)	2.1(2.6)	1	0.55	55
37l	(15)	(0.05)	(0.3)	10	0.45	4.5
37m	20(15)	0.03(0.03)	0.2(0.2)	10	0.35	3.5
37n	20(15)	0.03(0.02)	0.2(0.2)	6	0.50	8.3
37o	50	0.40	0.8	10	0.07	0.7
37p	15(15)	0.20(0.10)	1.3(0.7)	1	0.95	95
37s	10(10)	0.25(0.10)	2.5(1.0)	10	0.05	0.5
37t	20(15)	0.02(0.02)	0.1(0.3)	10	0.13	1.3

a. $PF=(A_0-A)/nA_0$，为光化学疲劳性的度量值，n 为循环次数。括号内的是在甲苯稀溶液中测得的值；
b. $TD=(A_0-A)/dA_0$，为成色体的热降解性的度量值，其中 d 为在 80℃ 下在暗处的加热天数。

从表 10.9 和表 10.10 可以看出，杂环类型不仅可以影响俘精酸酐及其呈色体的吸收波长和光反应的量子产率，而且影响俘精酸酐及其呈色体的抗疲劳性和热稳定性能。呋喃和噻吩俘精酸酐的呈色体吸收波长较短，它们的抗疲劳性能相似，但噻吩俘精酸酐的热稳定性明显优于呋喃俘精酸酐。吡咯俘精酸酐有较高的光消色量子产率，呈色体具有最长的吸收波长，然而，热稳定性和抗疲劳性能随结构不同差异较大。吲哚俘精酸酐热稳定性和抗疲劳性能优越，但光成色的量子产率很低；双杂原子俘精酸酐的热稳定性和抗疲劳性都较好，但呈色体的吸收波长较短。如何通过分子设计，合成出各项指标都优异的俘精酸酐是研究之中的关键问题。

5. 杂环俘精酸酐在聚合物中的光致变色

俘精酸酐的聚合物膜和 LB 膜，也是俘精酸酐的研究兴趣之一，主要的工作对象是 Aberchrome 540 及其亚胺衍生物。聚合物膜可以用多种技术予以制备。包括使用俘精酸酐及其聚合物的有机溶液用甩胶法进行涂布，或将俘精酰亚胺与聚合物交联，也可使用注模法将俘精酸酐在适当的单体中通过本体聚合而固化。

1988 年，Deblauwe 等[144]对 Aberchrome 540 及其亚胺衍生物 *N*-(4-乙烯基苄基)-2-[(1-2,5-二甲基-3-呋喃)乙叉]异丙叉琥珀酰亚胺的研究表明：在聚合物中其光环合的量子产率略低于溶液中的值，其 *E-Z* 异构化反应却受很大影响，在玻璃化温度(Tg)以下，聚合物缺乏流动性，而 *E-Z* 异构化表现出较低的量子产率。

Rapon[145~148]和 Yokoyama[149,150]等研究了 Aberchrome 540 在各种类型聚合物如聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸正丙酯(PPMA)以及乙酸纤维素(CA)和硝化纤维(NC)等中的光致变色反应，发现呈色体的光消色反应在 303～343K 范围内遵循简单的一级反应动力学形式，其结果列于表 10.11 中。

表 10.11 Aberchrome 540 在聚合物膜中的光致变色性质

	PS	PMMA	PPMA	CA	NC
$\varphi_{E\to C}$[a]	0.12	0.094	0.14	0.12	0.095
$\varphi_{E\to Z}$[a]	0.066	0.091	0.078	0.069	0.064
$\varphi_{Z\to E}$[a]	0.074	0.13	0.083	0.085	0.055
$\varphi_{C\to E}$[b]	0.10	0.059	0.049	0.028	0.07
$\lambda_{max}(E)$	346	343	344	349	352
$\lambda_{max}(Z)$	356	350	352	354	361
λ_{max}(C)	502	500	502	508	528
介电常数	2.5～3.1	3.3～3.9	5～6	3.5～7.5	7.0～7.5

注：λ_{max}的单位为 nm。

a. 用 366nm 光照射；b. 用 502nm 光照射；(E)、(Z)、(C)分别为 Aberchrome 540 的两个顺反异构体和呈色体。

在极性聚合物中，例如乙酸纤维素(CA)或硝化纤维(NC)，Aberchrome 540 的(E)、(Z)和(C)的最大吸收波长比溶液中略微有所红移，而且在极性强的介质中比在极性弱的介质中红移更大。

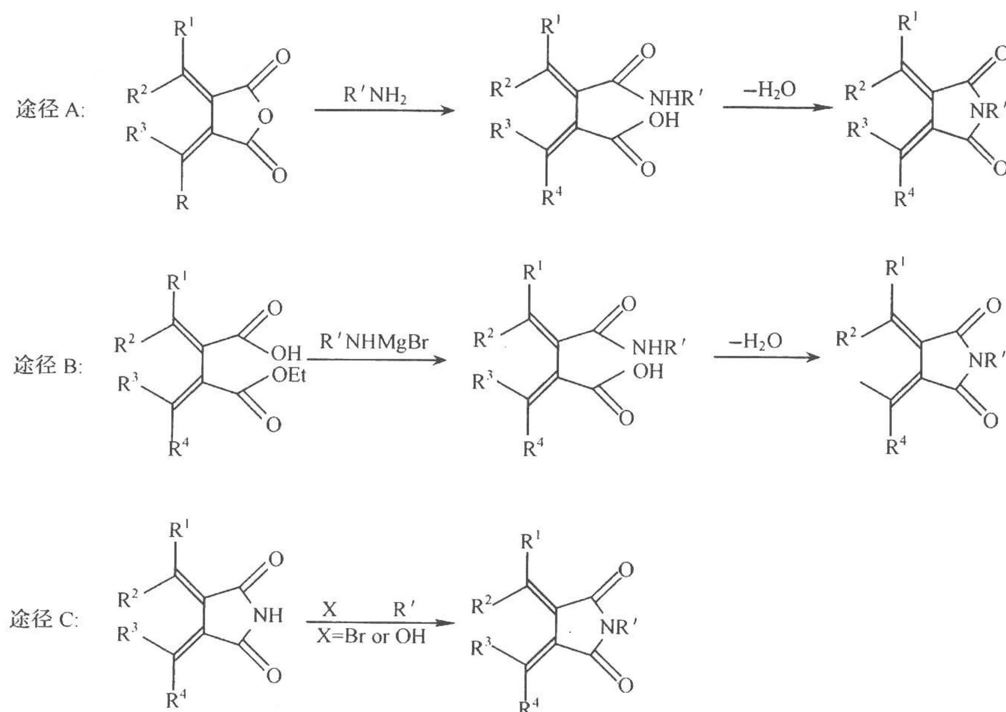
在 10～300K，噻吩俘精酸酐在聚苯乙烯(PS)中都能表现出光致变色现象，而且光成色反应根本不需要热活化，但消色过程有一个很小的势垒($50cm^{-1}$)[113]。

俘精酸酐在 LB 膜中的研究也有所报道[151,152]。

6. 俘精酸酐衍生物

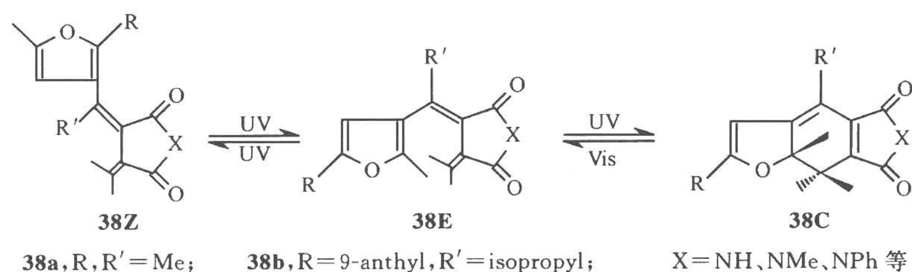
1) 俘精酰亚胺

俘精酰亚胺是俘精酸酐最重要的衍生物之一。可以通过琥珀酰亚胺酸脱水来制备(途径 A)，也可以由芳基或杂芳基酮与取代丁二酸二乙酯进行缩合反应生成半酯再与胺的格氏试剂反应来制备(途径 B)。有些取代的俘精酰亚胺可由俘精酰亚胺与溴代或羟基化合物反应获得(途径 C)，3 种途径的合成反应见图解 10.17。



图解 10.17 俘精酰亚胺的合成路线

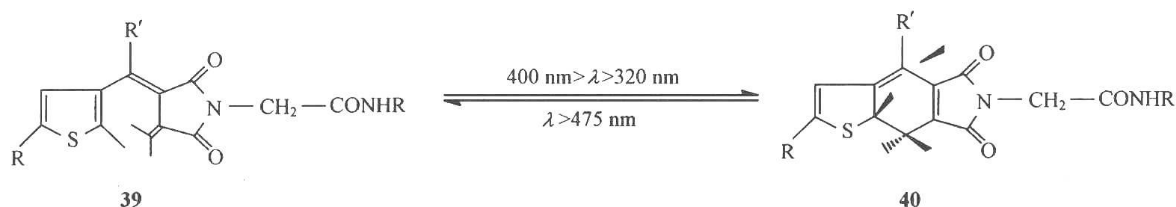
俘精酰亚胺的光化学反应与俘精酸酐相似。近年来，杂环俘精酰亚胺的研究相对较多。以呋喃取代俘精酰亚胺为例，其光化学反应见图解 10.17[138,153]



图解 10.18　呋喃俘精酰亚胺的光化学反应

俘精酰亚胺的呈色体 38C 是一种给体-受体(D-F-A)型分子，可发生分子内能量转移反应[153]。

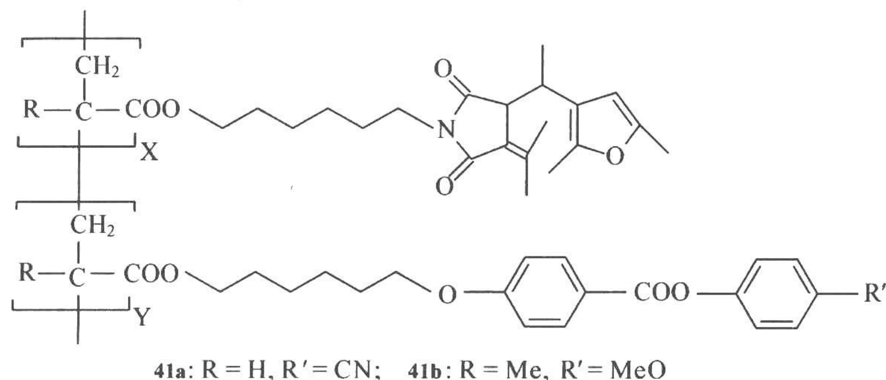
当俘精酰亚胺分子被接到蛋白质骨架上时，可用作蛋白质活性的光调节开关[154~156]。两种类型的这种镶嵌在蛋白质中的俘精酰亚胺已经报道，例如，胰凝乳蛋白酶俘精酰亚胺的光致变色反应如图解 10.19 所示。这种俘精酰亚胺可以在光的作用下进行光致变色反应，导致蛋白酶骨架的结构变化，从而影响其活性。



R=胰凝乳蛋白酶

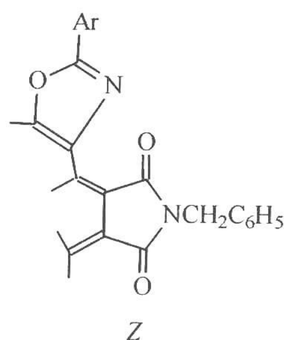
图解 10.19　噻吩俘精酰亚胺的光致变色反应

据报道，俘精酰亚胺液晶聚合物 **41** 的光致变色反应符合一级动力学特征，在室温下俘精酰亚胺侧链有很好的热稳定性。用偏光显微镜观察，可发现化合物 **36** 经紫外光照射后产生一个更明亮的中间体，这使得化合物 **41** 有可能用于信息存储[157]。



41a: R = H, R′= CN;　**41b**: R = Me, R′= MeO

樊美公等还合成了的(*Z*)-噁唑类俘精酰亚胺 **42**。

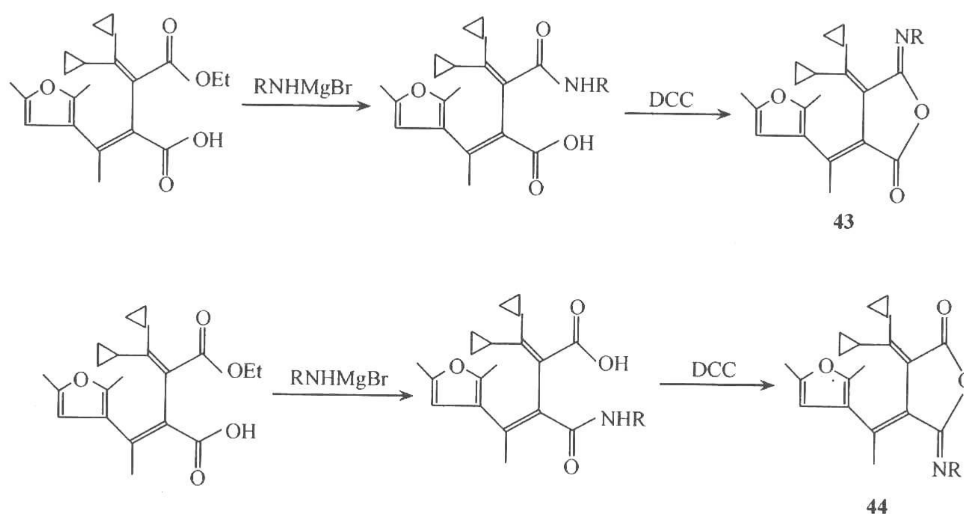


Ar 为	
C_6H_5	OFM1
4-$CH_3C_6H_4$	OFM2
4-$OCH_3C_6H_4$	OFM3
2-ClC_6H_4	OFM4
4-ClC_6H_4	OFM5
3,4-2$(OCH_3)_2C_6H_3$	OFM6

Z-噁唑类俘精酰亚胺化合物 **42**

2）异俘精酰亚胺

异俘精酰亚胺是俘精酸酐的另一种衍生物，其中酸酐的羰基之一为亚胺所取代。由于俘精酸酐有两个羰基，因而异俘精酰亚胺可能存在两种异构体：α-异俘精酰亚胺定义为俘精酸酐闭环体中羰基为共轭体系的一部分的异构体，而β-异俘精酰亚胺则定义为亚胺的C═N双键作为共轭体系的一部分的异构体。异俘精酰亚胺可以由俘精酰胺酸经二环己基碳酰二亚胺(DCC)脱水环化来制备，如图解 10.20 所示。



图解 10.20　异俘精酰亚胺的制备

a=Ph，b=CH_2Ph

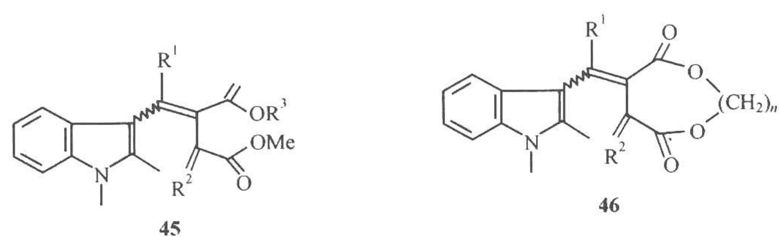
β-异俘精酰亚胺 **43** 的呈色体相对于俘精酸酐的成色体而言蓝移很多。α-异俘精酰亚胺 **44** 的光致变色性与俘精酸酐相似。

3）俘精酸内酯、俘精酸酯

俘精酸内酯、俘精酸酯是另一类俘精酸酐衍生物。俘精酸酯和俘精酸内酯的光致变色反应也与俘精酸酐类似。Yokoyama 等[74,75,158]是主要研究者。俘精酸酯 **45** 可由半酯的酯化来制备，而半酯则通常由俘精酸酐的醇解或 3-乙酰基吲哚与烷叉丁二酸二乙酯缩合而得到。环状俘精酸酯 **46** 和俘精酸内酯 **47** 和 **48** 也可由俘精酸酐或其半酯来制备(图解 10.21)。

4）5-二氰亚甲基-四氢呋喃-2-酮衍生物

由强吸电子的二氰亚甲基取代俘精酸酐的羰基氧可制备另一类俘精酸酐衍生物 5-二氰亚甲基-四氢呋喃-2-酮 **49**，当用紫外光照射时，它可以经过光环合反应生成闭环体



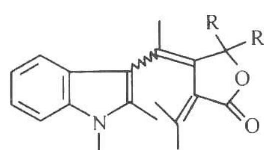
	R	R	R
a	Me	IPD	Me
b	Me	IPD	Et
c	Pr	IPD	Me
d	Me	ADD	Me

a n=4

b n=5

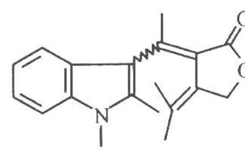
c n=6

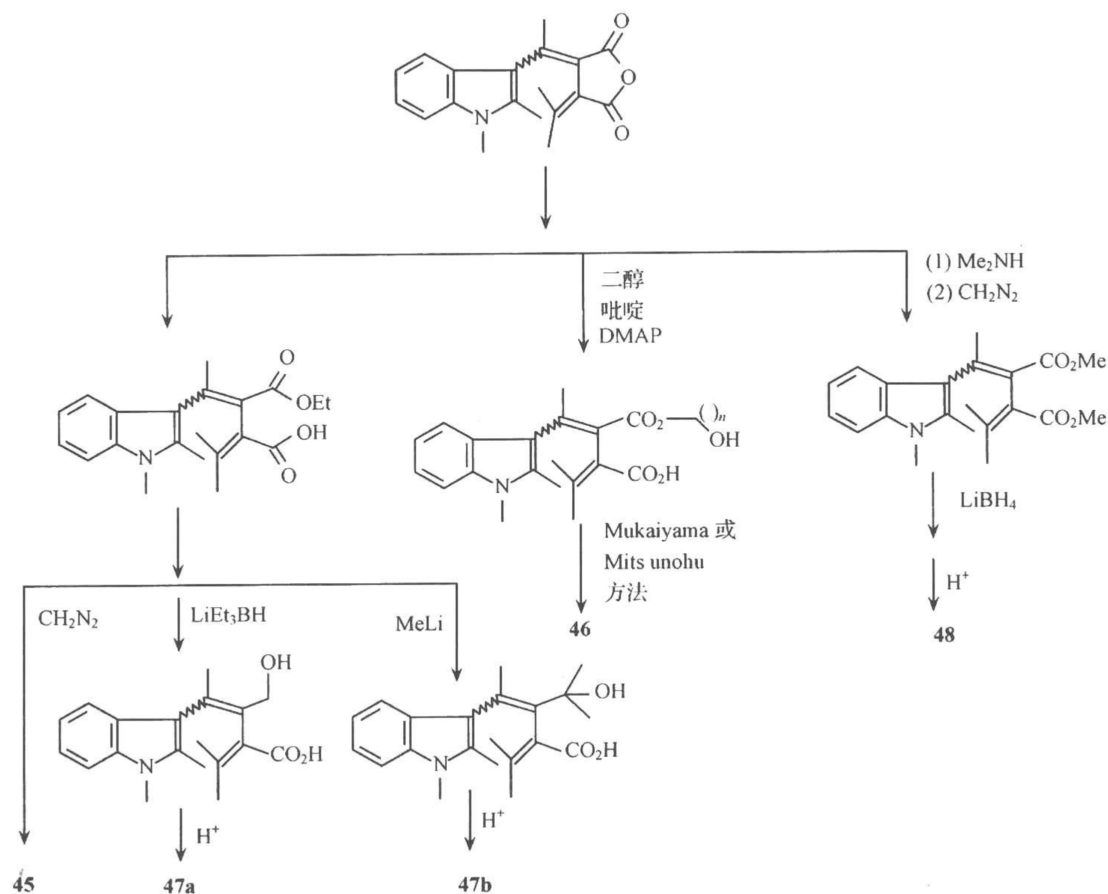
d $(CH_2)_n$ =



a: R = H

b: R = Me

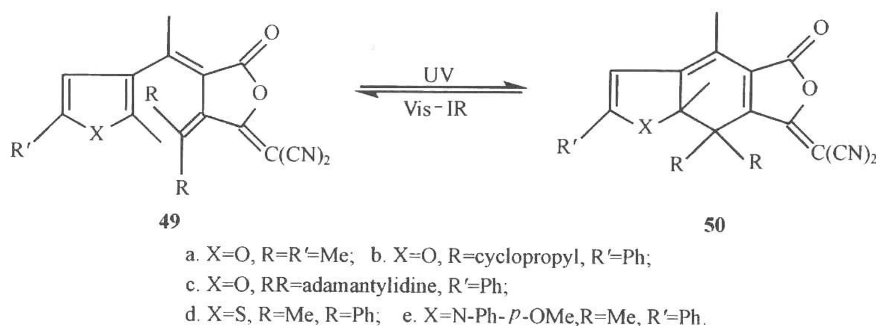




图解 10.21 俘精酸酯和俘精酸内酯的合成

50,而逆反应可由可见光照射来实现(图解 10.22)[159,160]。

这类化合物可以由俘精酸酐与等摩尔的丙二腈在二乙胺存在下反应随后经脱水而制备。其呈色体的吸收比相应俘精酸酐呈色体红移 100nm 以上。这主要应归因于二氰亚



图解 10.22 俘精酸酐的二氰亚甲基衍生物的光致变色反应

甲基的强吸电子性。

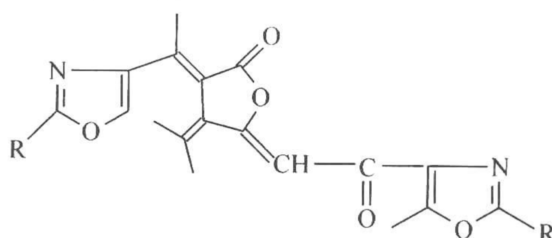
表 10.12 俘精酸酐及其二氰亚甲基衍生物的呈色体吸收光谱数据

化合物	λ_{max}/nm	
	甲苯	乙腈
44a	601	665
7,7a-DHBFa*	494	507
44b	636	—
7,7a-DHBFb*	500	—
44e	—	825
7,7a-DHIe*	612	632
44c	605	—
44d	669	684

* 7,7a-DHBF 呋喃俘精酸酐呈色体；7,7a-DHI 吡咯俘精酸酐呈色体。

5）含噁唑基团四氢呋喃-2-酮类光致变色俘精酸酐衍生物

这是韩星华等发现的一类新的光致变色化合物也是属于 5-取代亚甲基-四氢呋喃-2-酮类化合物，(**51**～**53**)，其结构如下所示：



51:R=P-Cl-Ph; **52**:R=P-CH_3-Ph; **53**:R=3, 4-(CH_3O)-Ph。

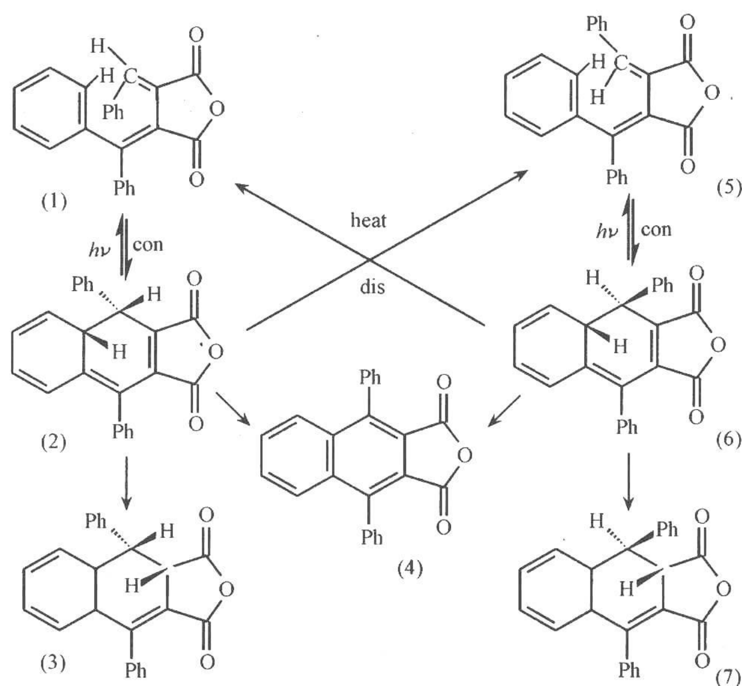
7. 俘精酸酐的光致变色机制

前面曾提及俘精酸酐分子内有两个独立的发色团，Becker 等[70]研究了苯基取代俘精酸酐的激发态特征，发现当俘精酸酐分子被紫外光激发时，仅有激发单重态产生，在低温下可观察到一些俘精酸酐的荧光。在纳秒激光闪光光解实验中进一步证实了(π,π^*)激发单重态存在，没有观察到激发三重态产生的证据，而且氧对瞬态光谱和光致变色反应动力学也没有影响[161]。此激发单重态特征也为 Ilge 等[162,163]所证实。

Kurita 等[164,165]和 Rentzepis 等[166]用皮秒激光闪光光解技术研究了呋喃俘精酸酐及

其呈色体，发现呋喃俘精酸酐及其呈色体的激发态都有(π,π^*)激发单重态特征。Kurita等认为非辐射隧道转变过程是激发态衰变到基态的主要方式。

Heller等[18]对苯基取代俘精酸酐的光致变色机制进行了深入研究。在紫外光照射下，化合物(1)或(5)顺旋闭环生成呈色体，1,8*a*-二氢萘衍生物(1,8*a*-DHN)(2)或(6)，而1,8*a*-DHN在白光照射下能发生相反的变化。其主要副反应为热对旋开环，生成底物的反式异构体(5)或(1)，以及[1,5]氢迁移反应，生成1,2-二氢萘衍生物(3)或(7)，且[1,5]氢迁移反应的活化能较低。环化产物(2)和(6)在氧化剂或氧的存在下脱氢生成萘的衍生物(4)，从而失去光致变色性质，结果如图解10.23所示：



图解10.23　俘精酸酐的化学反应

呈色体的副反应主要是氢迁移和热力学开环反应。这些副反应却都与1,8*a*-DHN的8*a*-位的H有关。若以甲基取代之，则可消除氢迁移反应并改善热稳定性。而光成色反应和光消色反应所受的影响很小，这是由于它们的顺旋反应方式使1, 8*a*基团间立体作用较小所致[92]。1,8*a*-二氢萘衍生物**13h**、**13i**、**13j**和**13Q**的热力学对旋开环反应和1,5-氢迁移反应速度常数分别列于表10.13和表10.14中。

表10.13　俘精酸酐13h、13i和13j(R^1为甲基)在甲苯中的对旋开环反应速率常数[89]

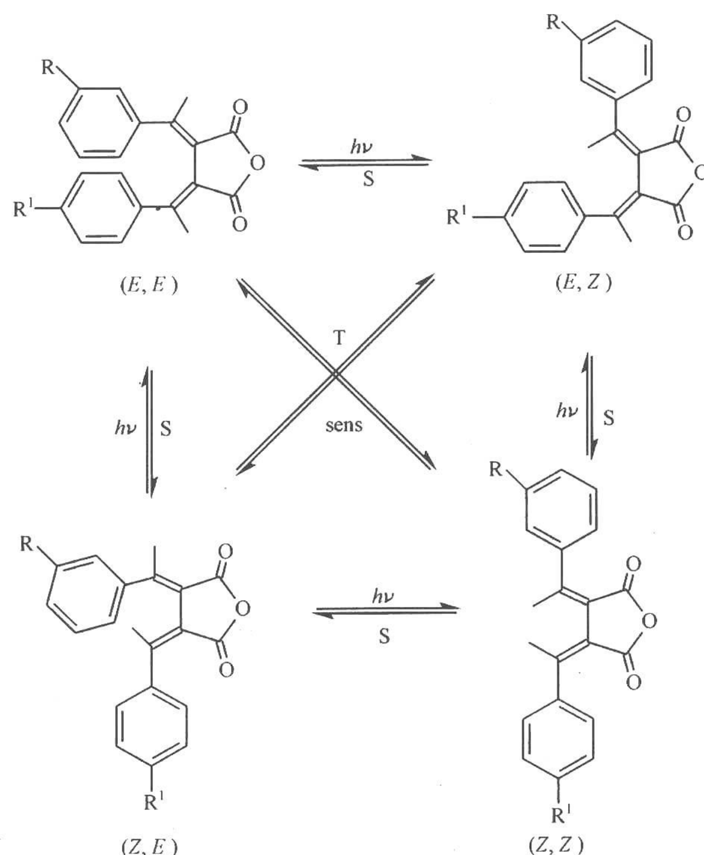
T/℃	13h R^2,R^3=Me		13i R^2,R^3=Et		13j R^2=Et, R^3=Me	
	$k\times10^6/s^{-1}$	$t_{1/2}$/h	$k\times10^6/s^{-1}$	$t_{1/2}$/h	$k\times10^6/s^{-1}$	$t_{1/2}$/h
19	—	—	0.413	46.6	0.79	24.1
28	2.37	8.1	0.909	21.1	1.19	16.2
31	3.01	6.4	1.44	13.1	2.60	7.4
37	4.54	4.2	2.66	7.2	—	—
38	—	—	3.08	6.3	4.47	4.3
49	14.7	1.7	7.79	2.5	1.48	1.3

表 10.14　俘精酸酐呈色体 13Q(1,8a-DHN 13℃)在甲苯中的 1,5-氢迁移反应速率常数[71]

T/℃	16	21.5	26.3	30.3	35	39
$k\times10^6/s^{-1}$	36.72	47.26	58.43	66.87	84.54	98.92

俘精酸酐的光反应除了光环合反应外，还有顺反异构化反应。

苯基俘精酸酐的光异构化反应列在图解 10.24 中。Ilge 等[163,167,168]的研究表明直接光照异构化与氧气和三线态淬灭剂无关，因而是单线态反应。在 $EE\longrightarrow EZ$，$EE\longrightarrow ZE$ 和$EZ\longrightarrow ZZ$ 的光异构化反应中没有势垒存在；但在 $ZZ\longrightarrow EZ$ 或 ZE 的反应中，却有一个小的势垒，在 77K 时可观察到 ZZ 异构体的荧光，而高于 130K 则荧光消失。三线态敏化反应只在 EE-ZZ 和 EZ-ZE 之间的反应中存在。

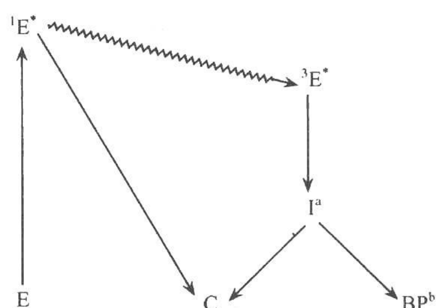


图解 10.24　苯基俘精酸酐的 E-Z 直接光异构化和敏化光异构化反应

Sens＝敏化剂，S＝激发单重态，T＝激发三重态

E-Z 异构化反应同样存在于杂环俘精酸酐及其衍生物中，杂环取代俘精酸酐的顺反异构化反应同苯基取代俘精酸酐是类似的[73,74,107,127,128]。

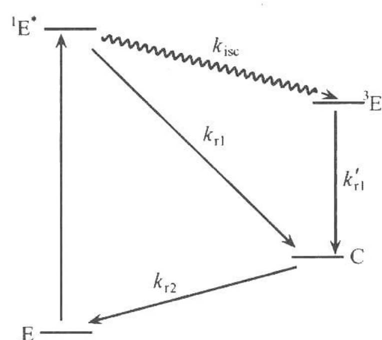
关于杂环取代俘精酸酐的环合反应的机制，樊美公等用纳秒级激光闪光光解技术进行了研究。根据吡咯俘精酸酐的光致变色过程进行的纳秒激光闪光光解研究结果，提出了一种新的光致变色机制[131,132,169]。与苯基和呋喃、噻吩等俘精酸酐不同，在时间分辨瞬态光谱中，吡咯俘精酸酐的变色过程中可检测到除闭环体以外的一个新的中间体的吸收，该中间体可被氧淬灭，因而被推测为激发三重态。随着时间延迟增加，激发三重态的光密度减少而闭环体的光密度则有所增大，此三重态的衰减符合一级反应动力学公式，在环己



图解 10.25　吡咯俘精酸酐光致变色反应机制示意图
E＝俘精酸酐；$^1E^*$＝激发单重态；$^3E^*$＝激发三重态；
C＝呈色体；BP＝副产物；I^a＝反应中间体

烷中的寿命为 0.8μs。因此，吡咯俘精酸酐的光致变色反应中既包括了激发单重态也有激发三重态的参与，但以激发单重态为主。如图解 10.25 所示。

最近樊美公等利用激光光解技术，深入研究了 5-硒唑俘精酸酐 **33** 的光环合反应机制[140]。在氮气环境中，反应的最大特点是通过激发三重态（$^3E^*$）的反应是其主要反应途径。当脉冲激光照射后，5-硒唑俘精酸酐的 E 式结构既可以通过 E 的激发单重态（$^1E^*$）形成光致变色产物（闭环体，C），也可以通过激发三重态（$^3E^*$）环合生成 5-硒唑俘精酸酐的闭环体。由于硒原子的重原子效应的存在，使其通过激发单重态（$^1E^*$）的系间蹿跃形成激发三重态（$^3E^*$）的反应非常有效。这是一般俘精酸酐的光环合反应中很难观察到的现象。5-硒唑俘精酸酐的光环合反应机制，如图解 10.26 所示。



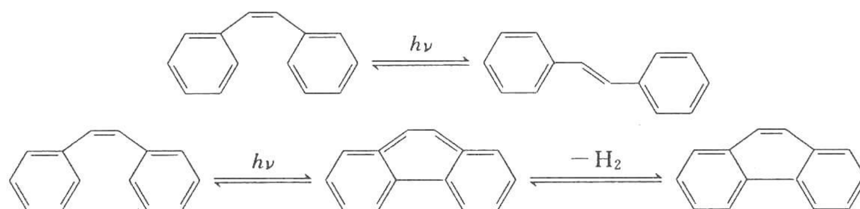
图解 10.26　5-硒唑俘精酸酐的光环合反应机制

5-硒唑俘精酸酐的光致变色反应的另一个特点是闭环体不稳定，大约在 2.0μs 内几乎可以完全回到了 5-硒唑俘精酸酐的 E 式结构。作者认为这是由于硒原子的体积太大，使其闭环体不能保持稳定的平面构型所造成。

众所周知，氧是最有效的三重态猝灭剂之一。在氧气环境中，通过系间蹿跃形成的激发三重态（$^3E^*$）被氧淬灭，只有激发单重态的 E 环合产生 5-硒唑俘精酸酐的闭环体。

10.1.3　二芳基乙烯类光致变色体系

二苯基乙烯的光顺反异构化反应已被广泛研究[20]。在紫外光照射下，二苯乙烯衍生物不但发生顺反异构化反应，而且还可发生可逆的光环合反应，环合生成的二氢菲容易氧化而脱氢生成菲。此外，二苯乙烯也可以发生光化学二聚生成四苯取代环丁烷。

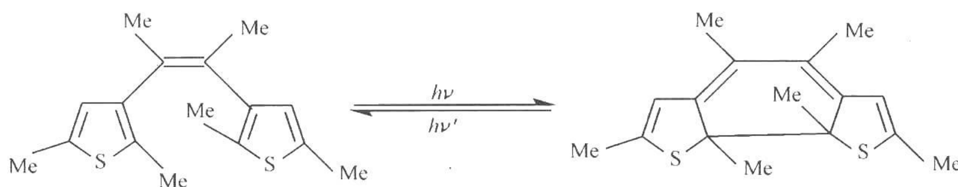


邻位甲基取代可以消除不利的氧化脱氢而生成菲的反应。

20 世纪 80 年代末，Irie 等[56~59]合成了一系列 1,2-双芳杂环基取代的乙烯类光致变色化合物。该类化合物普遍表现出良好的热稳定性和耐疲劳性。

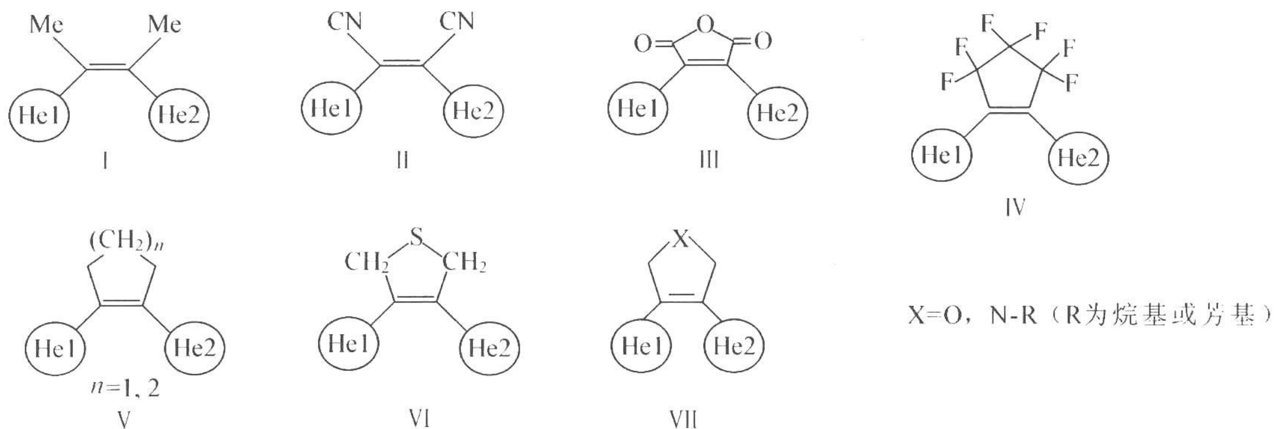
1. 二芳杂环基乙烯的合成方法与结构

杂环基取代的二芳基乙烯具有一个共轭 6 电子的三烯母体结构，与俘精酸酐类似。在紫外光激发下，二芳杂环基乙烯化合物顺旋闭环生成有色的闭环体。而在可见光照射下又能发生开环反应生成起始物。以 2,5-二甲基-3-噻吩基乙烯为例，典型的光致变色反应如图解 10.27 所示。



图解 10.27 双噻吩取代乙烯衍生物的光致变色反应

目前光致变色二芳杂环基乙烯化合物主要有以下 7 种类型：

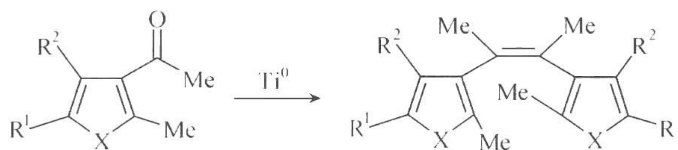


He1 和 He2 代表芳杂环基，二者可以相同，也可以不同

类型Ⅰ和类型Ⅱ除了光环合反应外，还可以发生顺反异构化反应，光致变色过程比较复杂，不易控制。后 4 种则只能发生环合反应。近年来的研究多集中在第四至第七类化合物。

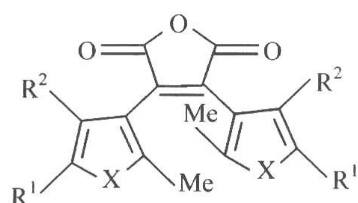
这几类化合物的合成方法如下：

方法一[169]

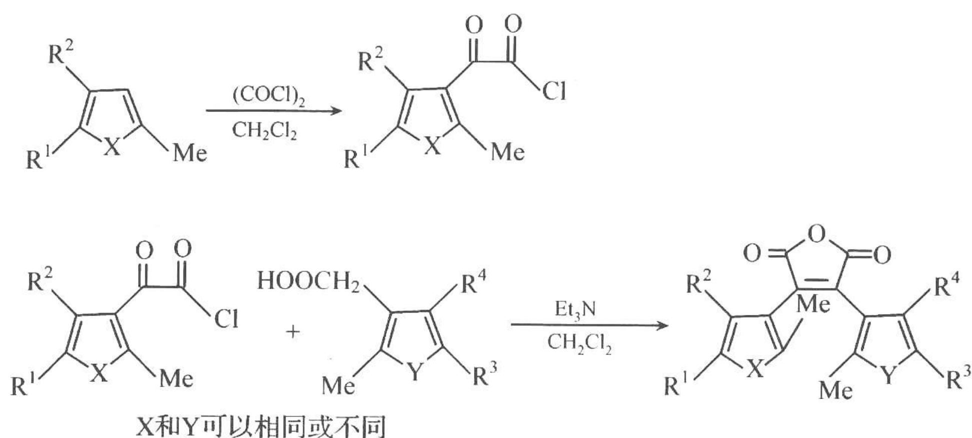


方法二[170～172]

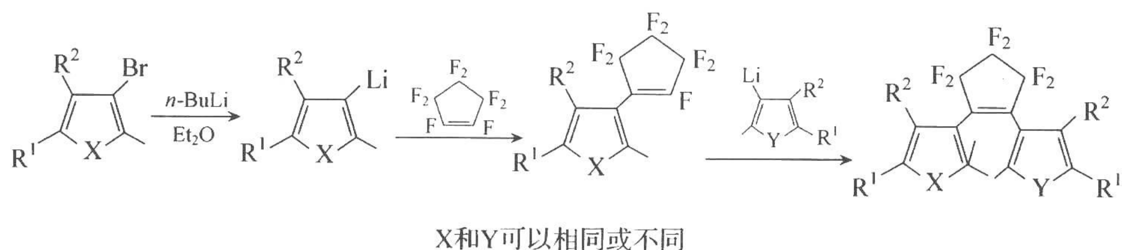




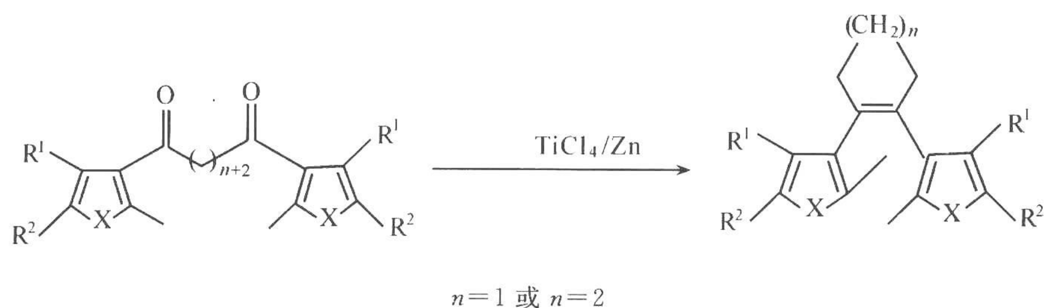
方法三[173]



方法四[174,175]以全氟环戊烯为基本原料，合成反应如下：

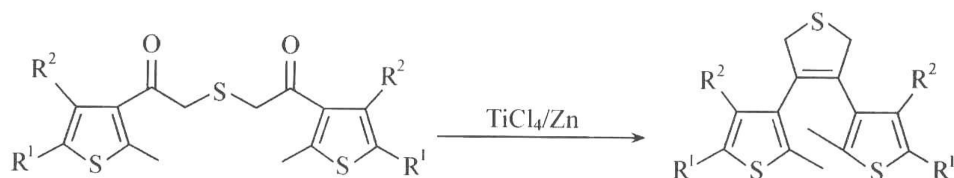


方法五[176]



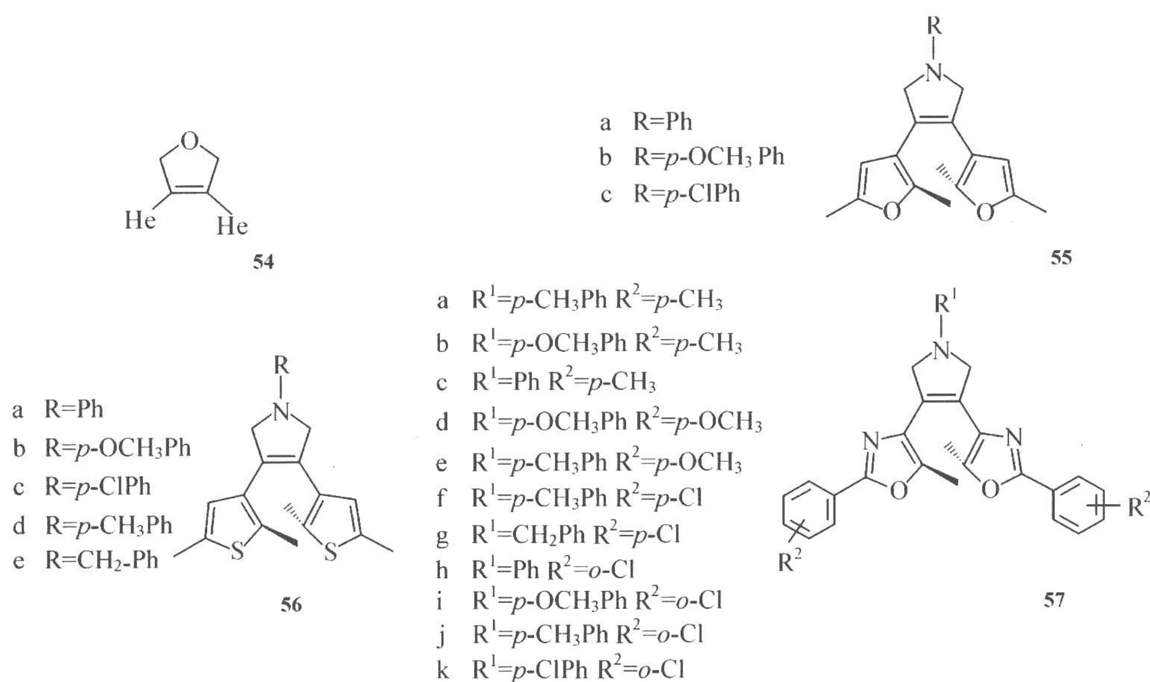
该方法即可适宜于桥环为碳氢构成，也可用于碳氟桥环结构。

方法六[177]



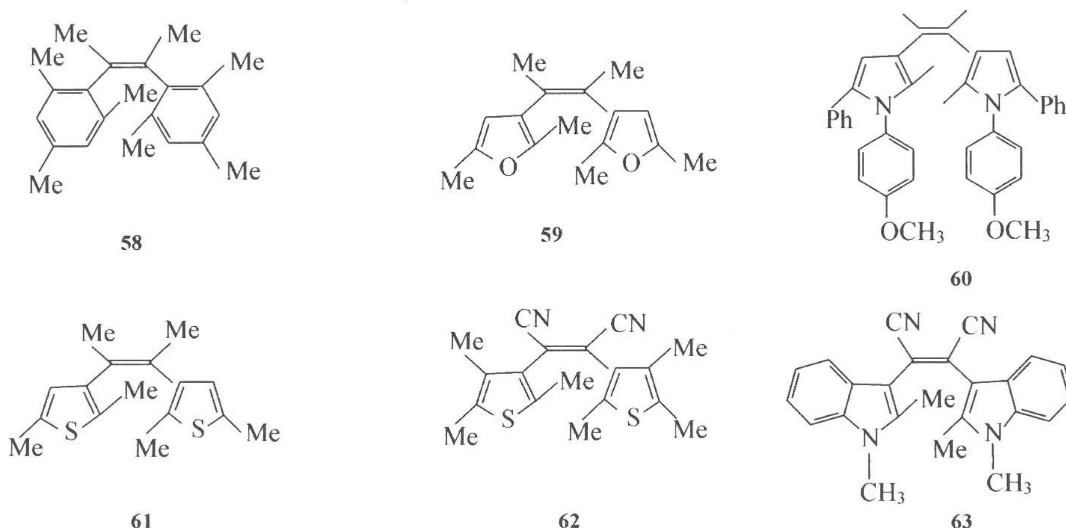
在方法一至方法六中，R^1 和 R^2 可以是烷基或芳基，二者可以相同或不同。二者可以连起来成为芳并基团，两个芳杂环基可以相同，也可以不同。

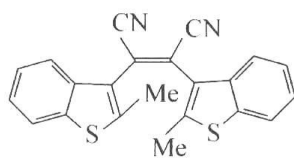
方法一适合于对称型二芳杂环基乙烯化合物的合成。方法二可适用于对称的二氰基二芳杂环基乙烯化合物的合成。二氰基衍生物可进一步经水解酯化得二羧酸酯类二芳杂环基乙烯。另外，二氰基衍生物也可水解后脱水环合成对称取代的马来酸酐类二芳杂环基乙烯衍生物。方法三适用于非对称马来酸酐类二芳杂环基化合物的合成。方法四是合成二芳杂环基全氟环戊烯类化合物的方法，应用此路线可以调节杂环化合物与全氟戊烯的比例选择性合成对称和非对称的二芳杂环基乙烯化合物。方法五和方法六是黄震年等[177]基于分子内二羰基化合物的还原偶联反应发展起来的一类脂环烯和杂环烯类二芳杂环基化合物的合成方法。由于原料易得，成本较低，因此有很好发展前途。近年来樊美公研究组[178,179]将方法六做了进一步发展。将二氢噻吩单元中的硫原子改换成了氧和氮即上面列出的第七类，从而完成了以五元杂环为中心的二芳基乙烯类光致变色化合物的系列化，**55**～**57**。



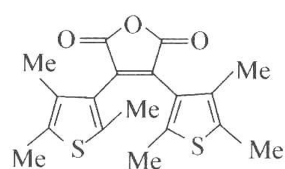
新型以 2,5-二氢五元杂环为桥环的二芳基乙烯

一些主要的结构较为简单的二芳杂环基乙烯化合物的化学结构如**58**～**81**。

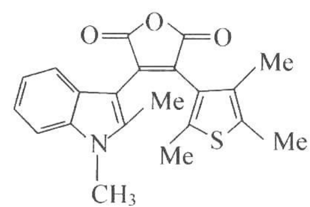




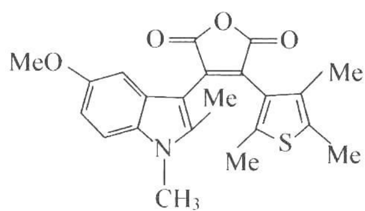
64



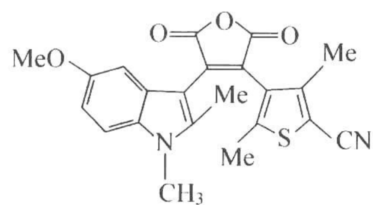
65



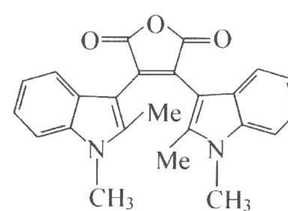
66



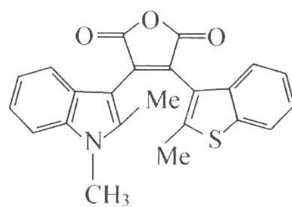
67



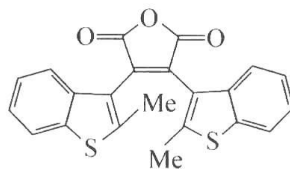
68



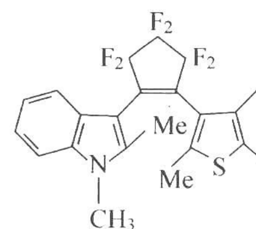
69



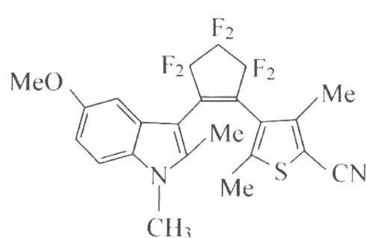
70



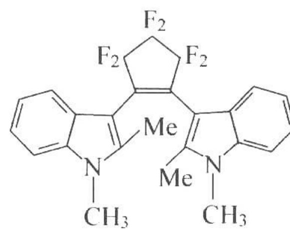
71



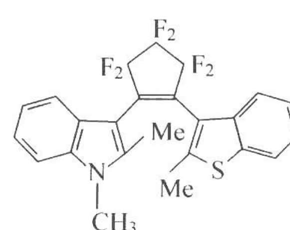
72



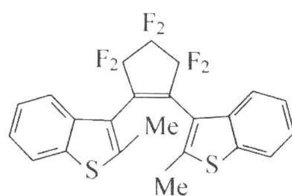
73



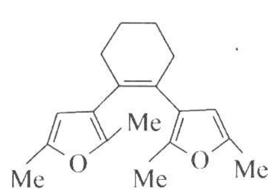
74



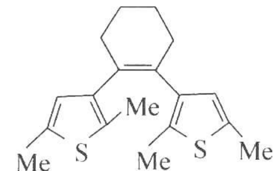
75



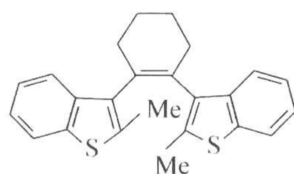
76



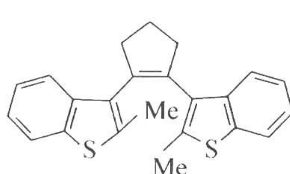
77



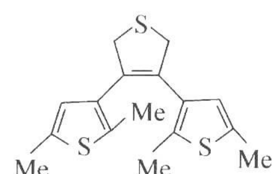
78



79



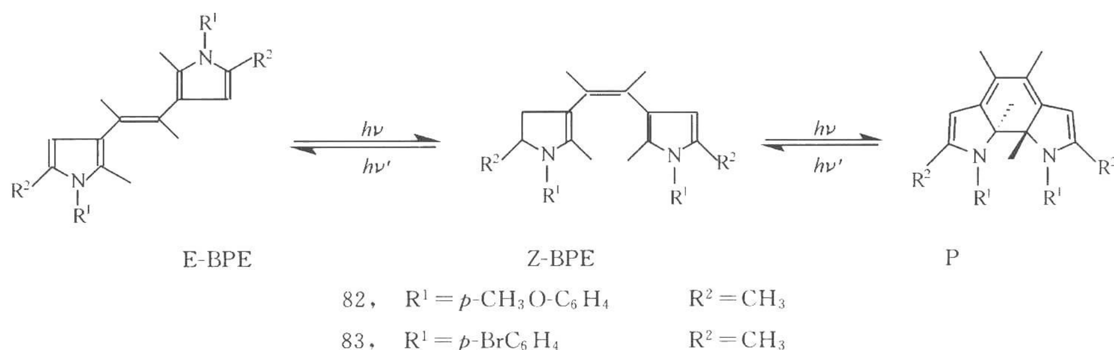
80



81

2. 二芳基乙烯的光致变色机制研究

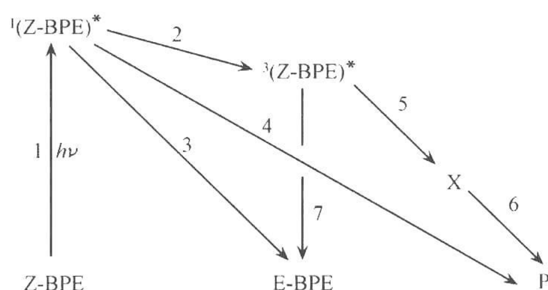
樊美公等[180]合成了一系列双吡咯取代乙烯衍生物，并对其光致变色行为进行了研究。利用纳秒级激光光解技术对其光致变色反应机制进行了详细研究。实验表明，这类化合物的光开环反应中既有激发单重态参与，又包括激发三重态反应，激发单重态反应以顺反异构化反应为主，而激发三重态以光环化反应为主。这个研究结果与二苯乙烯的光环化反应正好相反，后者主要通过激发单重态进行。这表明杂环取代的二芳杂环基乙烯类化合物与二苯乙烯类化合物的光环化反应机制存在明显的差异。1,2-双吡咯基取代乙烯(E-BPE)的光致变色反应和反应机制分别如图解 10.28 和图解 10.29 所示。



82， $R^1 = p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4$　　$R^2 = CH_3$

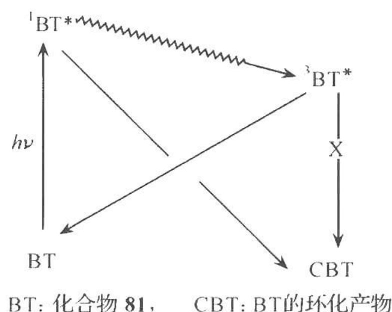
83， $R^1 = p\text{-}BrC_6H_4$　　$R^2 = CH_3$

图解 10.28　双吡咯乙烯衍生物的光致变色反应



图解 10.29　双吡咯乙烯衍生物的光致变色机制示意图

这类化合物的光致变色机制如图解 10.29 所示，顺式异构体受光激发后，首先形成激发单重态(途径 1)，该激发态有三个可能的反应途径。一是经系间窜越(途径 2)形成亚稳态产物^3(Z-BPE)*，二是进行光化学反应，生成基态产物 E-BPE(途径 3)和环化产物 P(途径 4)。哪一种途径为主，取代基有很大的影响。R^1起决定性作用。R^1 为对溴苯基时，则以途径 2 为主，这可归因为重原子效应。当 R^1 为对甲氧基苯基时，2，3 和 4 三种途径都可能发生。但是，一旦激发三重态形成，将主要进行光环合应(途径 5 和 6)，得到环化产物(P)，在^3(Z-BPE)* 和 P 之间应当经过某种中间体(X)。^{3}(Z-BPE)* 还有少部分形成反式异构体(E-BPE，途径 7)。



BT：化合物 **81**，　CBT：BT的环化产物

图解 10.30　化合物 **81** 的光致变色机制

3,4-双噻吩-2,5-二氢噻吩(**81**，简称 BT)的光致变色机制与双吡咯取代衍生物不同。许宝安等[181]发现只有激发单重态可以进行环化反应生成呈色体，而激发三重态则只可能弛豫到起始物而不进行闭环反应。结果如图解 10.30 所示。

3. 二芳基乙烯的吸收光谱与分子结构的关系

分子结构与吸收光谱之间的关系是光致变色化合物的重要性质之一。典型的例子总结在表 10.15 中。

表 10.15　二芳杂环基乙烯类化合物的呈色体的最大吸收波长

化合物	λ_{max}/nm	化合物	λ_{max}/nm	化合物	λ_{max}/nm	化合物	λ_{max}/nm
59	391	**65**	550	**71**	544	**77**	396
60	550	**66**	611	**72**	568	**78**	450
61	431	**67**	583	**73**	665	**79**	445
62	512	**68**	680	**74**	595	**80**	488
63	570	**69**	620	**75**	572	**81**	453
64	505	**70**	583	**76**	526		

二芳杂环基乙烯呈色体的吸收光谱随分子结构的改变而有很大不同。由表 10.16 中的数据可见，对称的脂环烯和杂环烯衍生物的呈色体的最大吸收都在 500nm 以下，呈色体为黄色。全氟环戊烯和马来酸酐衍生物 **72～76** 和 **65～71** 的呈色体的吸收范围变化很大，这二类化合物的呈色体一般为红色至蓝色。如果取代杂环基相同，则更容易比较结构的影响。例如，以 1,2-双苯并噻吩衍生物的呈色体进行比较，其最大吸收波长之间的关系为 **79**＜**80**＜**64**＜**76**＜**71**。化合物 **68** 的呈色体是这类化合物中吸收波长最长的，最大吸收波长可达 680nm，由此可见，全氟环戊烯和马来酸酐类衍生物呈色体的吸收波长比其他各类都要长。在二芳杂环基乙烯衍生物中，引入不对称结构有助于最大吸收红移。如果能形成分子内电子转移主客体系，则有助于吸收波长红移。例如，化合物 **68** 和 **73**。

Irie 等[182]深入研究了晶体状态下二芳基乙烯的光致变色现象。2007 年，蒲授智等[183]也开展了这方面的研究。

4. 光致变色反应的量子产率

量子产率是评价光致变色反应的一个重要参数。Irie 研究了一些二芳杂环基乙烯的光环合与光开环反应，测得了它们的量子产率(表 10.16)。

表 10.16　二芳杂环基马来酸酐类化合物在不同溶剂中的光反应量子产率

化合物	溶剂	量子产率	
		环合反应	开环反应
65	己烷	0.13(450nm)	0.16(546nm)
	四氢呋喃	0.04(405nm)	0.11(546nm)
	乙腈	0.003(405nm)	0.10(546nm)
71	己烷	0.12(405nm)	0.25(546nm)
	四氢呋喃	0.11(405nm)	0.20nm(546nm)
66	己烷	0.14(405nm)	—
	苯	0.05(405nm)	0.40(546nm)

从表 10.16 可以看出，闭环反应的量子产率与溶剂极性紧密相关。溶剂极性增大量子产率减小。与此相反，开环反应的量子产率受溶剂影响不大。另外，当噻吩基变成苯并

噻吩或吲哚基时，开环量子产率有增大的趋势。

5. 二芳基乙烯类化合物的热稳定性与耐疲劳性

1）热稳定性

Irie 等[184,185]为了寻找具有热稳定性的二芳杂环基乙烯化合物，在分子设计方面进行了深入有效的探索。通过理论计算和实验，证明了在二芳基乙烯体系中引入芳香稳定能较低的噻吩，呋喃和吡咯等可以提高闭环体的热稳定性。图 10.5 给出了不同类型化合物在 80℃ 12h 内热稳定性的变化情况。

从图 10.5 可以看出呋喃环噻吩环取代的二芳基乙烯在 80℃ 12h 内闭环体吸收不发生变化。而芳香稳定能较高的吲哚取代的二芳基乙烯闭环体在同样条件下则很快回到开环体。最近的研究表明二氰基马来酸酐和全氟环戊烯类二芳杂环基乙烯体系普遍对热稳定。另外，不对称的二芳基乙烯体系与对称体系相比，更具热稳定性。在设计合成具有热稳定性优越的二芳杂环基乙烯光致变色化合物时，引入芳香稳定能较低的取代基和双键二侧含有不同杂环已成为一个重要的指导原则。

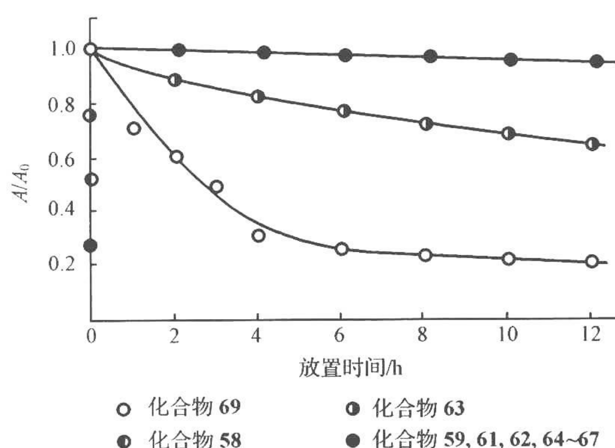


图 10.5　二芳基乙烯闭环体的相对吸收在 80℃时随时间变化的函数

2）耐疲劳性

光致变色反应是伴随着化学结构重新组合的光化学反应。二芳杂环基乙烯化合物的耐疲劳性与分子结构有显著的依赖性。表 10.17 列出了几种二芳杂环基乙烯的苯溶液在空气饱和与脱氧情况下成色，消色的循环次数。由表 10.17 可以看出，噻吩取代的二氰乙烯基衍生物和马来酸酐类化合物显示很高的耐疲劳性，2，3-二苯并噻吩马来酸酐在空气中可循环 3700 次，除氧后循环次数更高，可达 10 000 次（图 10.6）。特别值得注意的是，双键两侧分别为吲哚和苯并噻吩取代的马来酸酐类化合物耐疲劳性更为突出，反复循环 10 000 次无疲劳现象。因此非对称结构对提高二芳基乙烯的耐疲劳性是有利的。

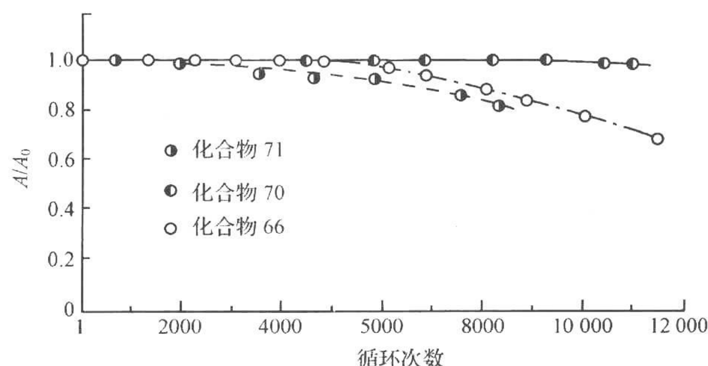


图 10.6　在除氧苯溶液中一些马来酸酐类二芳杂环基乙烯的抗疲劳性

表 10.17 二芳杂环基乙烯类化合物在苯溶液中的抗疲劳性能
(以闭环体的吸收保持在第一次测定值的80%为标度)

化合物	重复循环次数	
	在空气中	在真空下
59	3	—
62	10	480
65	70	120
66	3.7×10^3	1.0×10^4
71	—	8.7×10^3
70	—	$>1.1\times10^4$

韩勇等研究了以二氢吡咯结构为桥环的二芳基乙烯衍生物的抗疲劳性。通过 Mc-murry 偶联反应(方法Ⅴ和Ⅵ),合成了目标产物 **55**、**56** 和 **57**。研究发现芳杂环和二氢吡咯中 *N*-取代基的变化对其闭环体的稳定性有很大的差别,给电子基团增加闭环体的稳定性,而吸电子基团则使闭环体的稳定性降低。结果如图 10.7 所示。

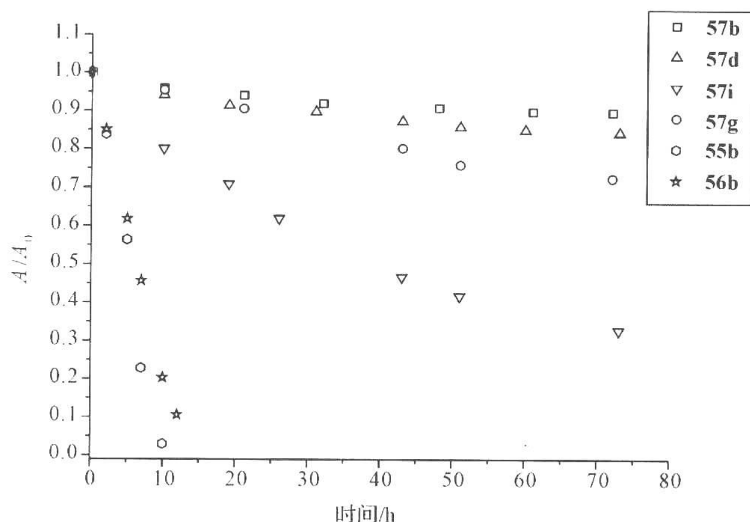


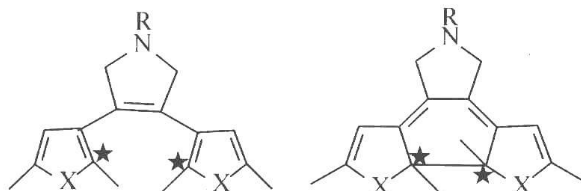
图 10.7 二芳基二氢吡咯类化合物的闭环体的热稳定性示意图

从图中可以看出,呋喃和噻吩取代基团的化合物(**55b**、**56b**)闭环体的稳定性较差,在12h 左右吸光度值几乎降到零值。而噁唑基团取代的化合物(**57** 系列)闭环体具有较好的稳定性。噁唑 2-位苯基上的取代基团对闭环体的热稳定性有较大的影响,**57d** 中的甲氧基、**57b** 中的甲基等给电子取代基团可以增加闭环体的热稳定性,而 **57g**、**57i** 中的吸电子基团氯原子则降低闭环体的热稳定性。化合物 **57d** 和 **57b** 的闭环体在 80h 以后,A/A_0 还能保持在 80%以上。而化合物 **57g**、**57i** 闭环体稳定性比上述两类化合物稳定性稍差,化合物 **57i** 在 **70h** 后,闭环体最大吸收波长处的吸光度值损失了 60%以上。

这是由于取代基的电子效应造成的。给电子基团,通过共轭电子效应,增加了成键碳原子的电子云密度,使成键碳原子之间的键合程度增强,导致闭环体的稳定性较好。而吸电子基团减弱了成键原子间的电子云密度,使得键合程度降低,闭环体稳定性降低。特别是当氯原子处于邻位时,这种程度进一步降低,导致闭环体稳定性进一步下降。

对于电环化反应，Ramamurthy 等指出，发生周环反应的原子间距应该小于 1.2Å[186]。Irie 等也从实验和理论计算中得出过晶体中成键碳原子间距和量子产率的对应关系，当距离大于 4.3Å 时，量子产率为零，小于 4.0Å 时，具有较好的量子产率[187~193]。

韩勇等通过量化计算（软件 GAUSSIAN98，方法 HF/3-21G）的化合物中成键原子以星号标出。



模拟了此类化合物的开环体和闭环体的分子模型，得出了成键碳原子间距数据如表 10.18所示。

表 10.18 量化计算数据

化合物	开环体成键碳原子间距/nm	闭环体成键碳原子间距/nm
55b	0.4027	0.1468
56b	0.4207	0.1538
57d	0.3622	0.1507
57b	0.3627	0.1507
57i	0.3639	0.1515
57f	0.3633	0.1516

从上表中数据可以看出，呋喃取代基团化合物开环体的成键碳原子间距较大，分子模型显示它更倾向于平行构型分子，这与它们的成色性能较差较吻合。噻吩取代基团化合物开环体的成键碳原子间距也较大，是其开环体成色性能较差的一个原因。不同噁唑取代基团化合物的开环体成键碳原子间距及其闭环体的碳碳单键键长都有所不同，含给电子基团的 **67b**、**57d** 与 **57i**、**57f** 相比较，成键原子间距和碳碳单键键长都较短，其闭环体热稳定性也较大。这由取代基团电子效应所决定。给电子取代基团，通过共轭电子效应，增加了成键碳原子的电子云密度，使得键的强度增加；而吸电子取代基团则减弱了成键原子间的电子云密度，使得键的强度降低。

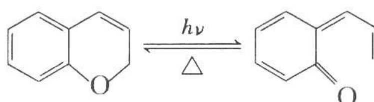
10.1.4 吡喃类化合物

吡喃类化合物由于具有较好的光响应性，较快的褪色速度以及较好的光稳定性，而成为继螺噁嗪类化合物之后，另一类具有实际应用价值的光致变色染料[194]。早在 20 世纪 60 年代，Becker[195] 就发现天然吡喃类化合物在 UV 作用下具有变色性能，并给出了变色机制。

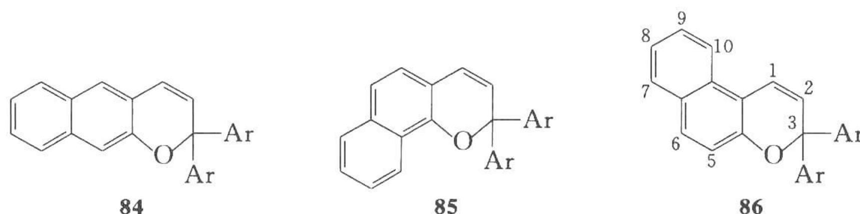
上述变色现象仅在低温下才能观察到，变色循环的次数也很少，因此没有引起人们的注意。直到 20 世纪 90 年代初，在室温下具有良好变色性能的 2,2-二苯基萘并吡喃类化合物商品化并成为变色树脂镜片中必不可少的组分之后，才重新引起人们对这类化合物的关注。

1. 萘并吡喃

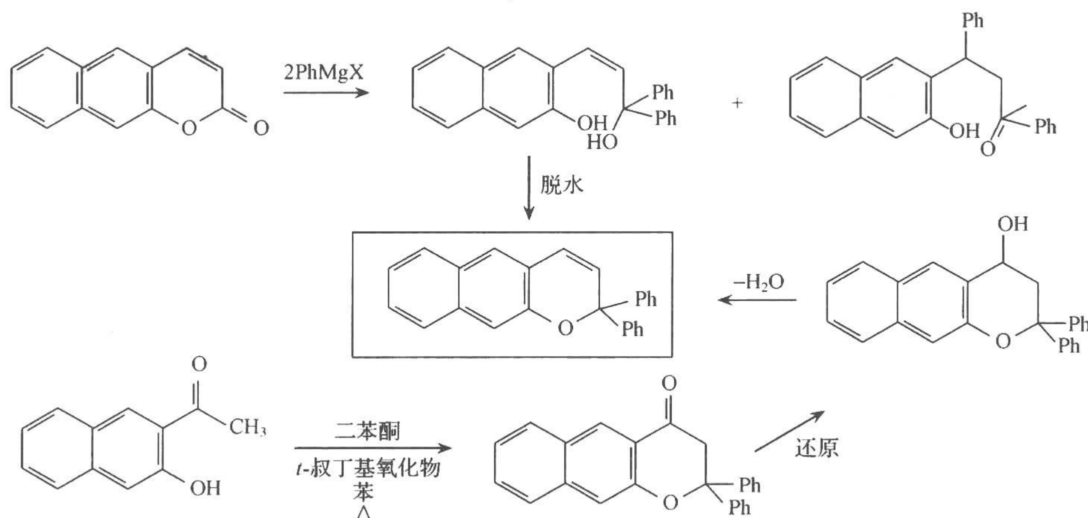
1）萘并吡喃的结构及合成方法[196]



萘并吡喃有以下三种可能的结构。



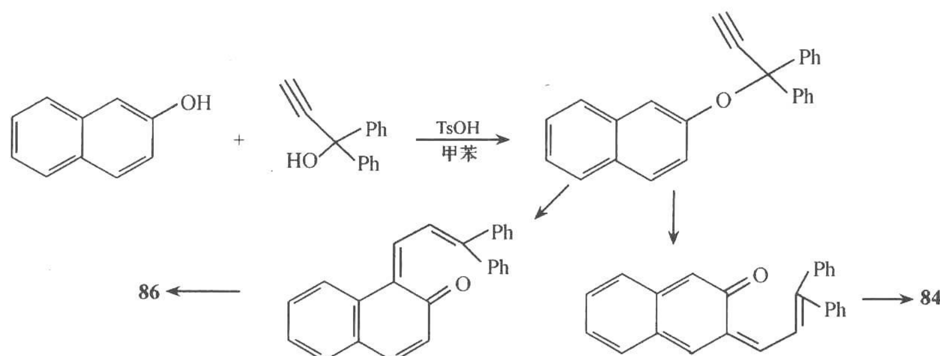
化合物**84**是由2当量的ArMgX与苯并香豆素加成反应，然后脱水制得。另一条合成路线是由3-羟基-2-萘乙酮与二苯酮合成。



图解 10.31　化合物**84**的合成路线

化合物**85**是由1-羟基-2-萘乙酮与二芳基酮在叔丁醇钠的作用下缩合，然后还原、脱水制得。

由β-萘酚与1,1-二芳基-2-丙炔-1-醇在对甲苯磺酸的催化下，经缩合反应，即可而制得化合物**84**，又可制得化合物**86**[185]。以二苯基丙炔醇为例，其合成反应如图解10.32所示。



图解 10.32　化合物**84**和**86**的合成路线

化合物 **86** 在合成中为主要产物，产率高；原料易得；平衡时光密度高，因此这类化合物最受人们关注。最近发表的文章和专利也大多数是围绕这类化合物的。**84** 是化合物 **86** 的异构体，为反应副产物，在合成中产率很低。

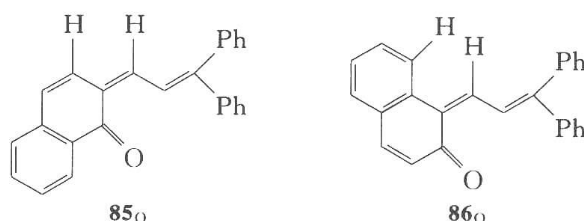
2）萘并吡喃异构体的变色性能

上节已经介绍过，萘并吡喃有三种可能的异构体。Van Gemert[184] 研究过 3 种不同结构的萘并吡喃的变色性能，发现 **84** 类化合物在室温下不具有光致变色性。而 **85** 和 **86** 类化合物在室温下均有变色性能，但二者的褪色速度和开环前后光密度的变化（ΔD）却有较大的差异。表 10.19 给出了 **85** 和 **86** 的开环体（$\mathbf{85}_O$ 和 $\mathbf{86}_O$）的光密度（ΔD）和寿命

表 10.19　化合物 85 和 86 类化合物开环体的光密度和寿命

化合物	ΔD (30s)	ΔD (光稳态)	寿命 $\tau_{1/2}$(s)
$\mathbf{85}_O$	0.21	0.36	45
$\mathbf{86}_O$	0.45	1.37	>1800

表 10.17 中的脚注 O，表示为相应的开环体或呈色体其结构如下：



3）取代基对变色性能的影响

Van Gemert 详细研究了萘并吡喃的 2 位苯环上以及萘环上取代基效应，发现苯环上邻、对位取代基以及萘环上 5 位均对萘并吡喃开环体的最大吸收波长（λ_{max}）、光稳态的光密度（ΔD）以及褪色速率有较大影响，现概述如下。

电子给体如甲氧基引入苯环对位，可使呈色体发生较大红移，结果见表 10.20。

表 10.20　苯环上对位甲氧基对 86 类化合物的呈色体的影响

取代基	λ_{max}	ΔD(光稳态)	衰减寿命 $\tau_{1/2}$(s)
无	432nm	0.36	45
p-MeO	468nm	0.25	35
p-MeO，*p'*-MeO	480nm	0.15	40

由表 10.20 可知，一个甲氧基的引入，可使呈色体的最大吸收波长红移达 36nm，而第二个甲氧基引入另一苯环，仅引起 12nm 的红移。然而甲氧基引入苯环的另一影响是降低了平衡时的光密度。

邻位取代基同样也影响到褪色速度和平衡时的光密度。表 10.21 给出了邻位不同取代基对 **86** 类化合物的呈色体性能的影响。

表 10.21　苯环上取代基的性质及位置对化合物 77 变色性能的影响

取代基	λ_{max}	ΔD(光稳态)	衰减寿命 $\tau_{1/2}$(s)
无	432nm	0.36	45
o-F,*p′*-MeO	456nm	1.00	170
o-F,*m′*,*p′*-diMeO	472nm	1.05	203
o-Me,*p*,*p′*-diMeO	475nm	1.36	510
o-Me,*p′*-MeO	469nm	2.40	>600
o,*p*-diMeO	455nm	1.42	510
o,*o*-diF,*p′*-MeO	450nm	2.23	>1800

从表 10.21 可以看出,邻位取代基均可使褪色速度降低,光密度增加,但氟基的影响要小于甲基和甲氧基。同一苯环上邻位双取代(2,6-取代)与无取代基的化合物的呈色体相比,褪色速度降低 40 倍之多。从电子效应方面看,邻位和对位取代应该相近。然而,对位取代基对 $\tau_{1/2}$ 的影响远小于邻位取代基。这说明邻位取代基的影响不仅有电子效应,而且位阻作用也是存在的。

同样,萘并吡喃中萘环上引入给电子的甲氧基或拉电子的乙酰氧基也会使呈色体性质发生变化,特别是褪色速度,实验结果见表 10.22。

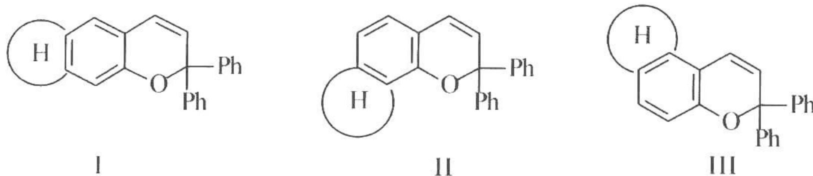
表 10.22　萘环上 5 位取代基对 77 类化合物呈色体性能的影响

5 位取代基	λ_{max}(开环体)	ΔD(稳态)	衰减寿命 $\tau_{1/2}$(s)
H	432nm	0.36	45
CH_3O^-	432nm	0.46	120
$CH_3CO_2^-$	455nm	0.44	81

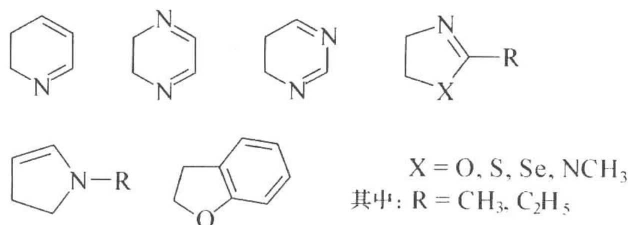
由表 10.22 可见,萘环 5 位甲氧基的引入使呈色体平衡光密度有所增加,褪色速度减慢,而 λ_{max} 没有变化。这与苯环上取代基效应有所不同。拉电子基团,一般情况下都使发色团的吸收发生蓝移。但乙酰氧基引入 5 位后,呈色体最大吸收红移 23nm。这可能是开环体醌式结构的氧原子与邻位的乙酰氧基相互作用,而使共轭体系扩大,导致最大吸收波长红移。

2. 芳杂环并吡喃

至今文献报道的芳杂环并吡喃有氮杂环(五元环和六元环)和氧杂环两类。与萘并吡喃一样,芳杂环并吡喃也有三种结构。

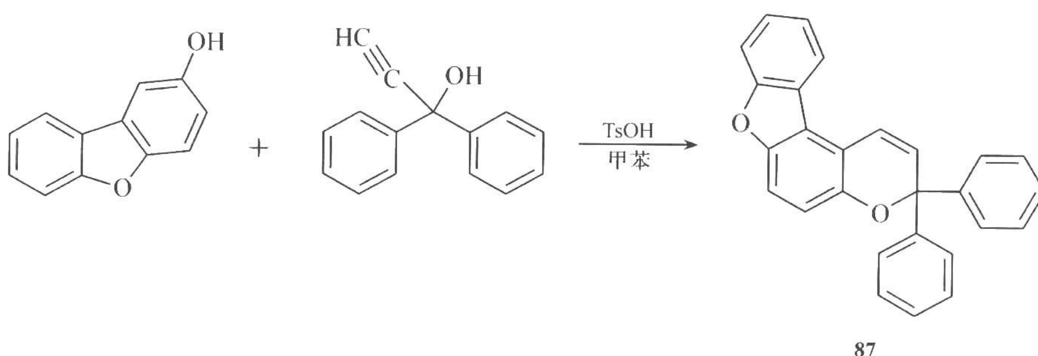


其中的杂环除去下面给出的结构之外，还包括吲哚等。

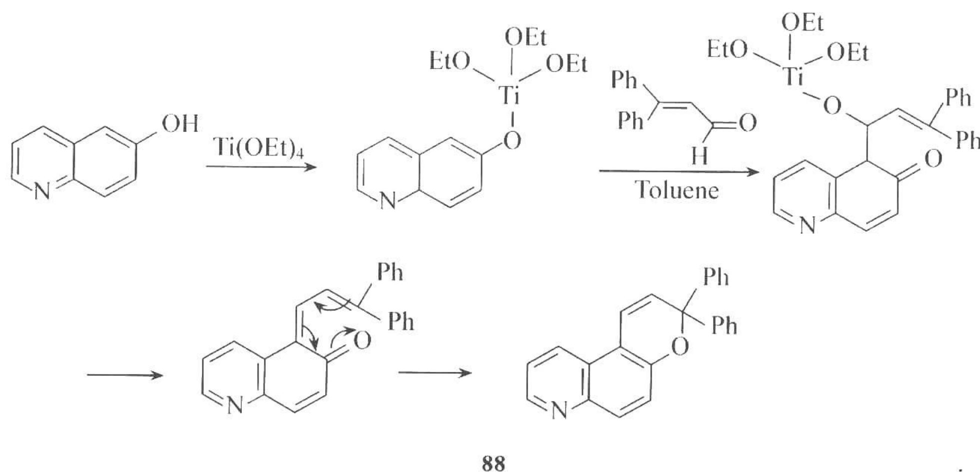


1）芳杂环并吡喃的合成

仅含氧原子的芳杂环并吡喃的合成方法与萘并吡喃的相同，是与1,1-苯基-2-丙炔-1-醇在对甲苯磺酸的催化下的缩合。现以2-羟基二苯并呋喃为例，所得光致变色的主要产物为**87**。



对于氮杂环体系，用上述方法得不到目标产物。Sartori等[197]将等摩尔的四乙氧基钛(IV)加到杂环酚和3,3-二芳基丙醛的甲苯溶液中，共沸除去生成的乙醇，得到氮杂环吡喃化合物。以6-羟基喹啉为例，光致变色主要产物为**88**。



该方法反应简单，产率较高（一般都在50%以上），因此成为合成氮杂吡喃的最常用的方法。同时，该方法也可用于萘并吡喃的合成。

2）芳杂环并吡喃的变色性能

与萘并吡喃相比，杂环的引入一般都使开环体的吸收峰分裂为两个吸收带（喹啉吡喃和喹喔啉吡喃除外）。另外，呈色体的最大吸收红移，平衡时的光密度有所降低，但褪色速度变慢。

Guglielmetti等[198]比较了萘并吡喃和五元芳杂环并吡喃的光致变色性能，得到

表 10.23的结果。

表 10.23 萘并吡喃和五元芳杂环并吡喃呈色体变色性能

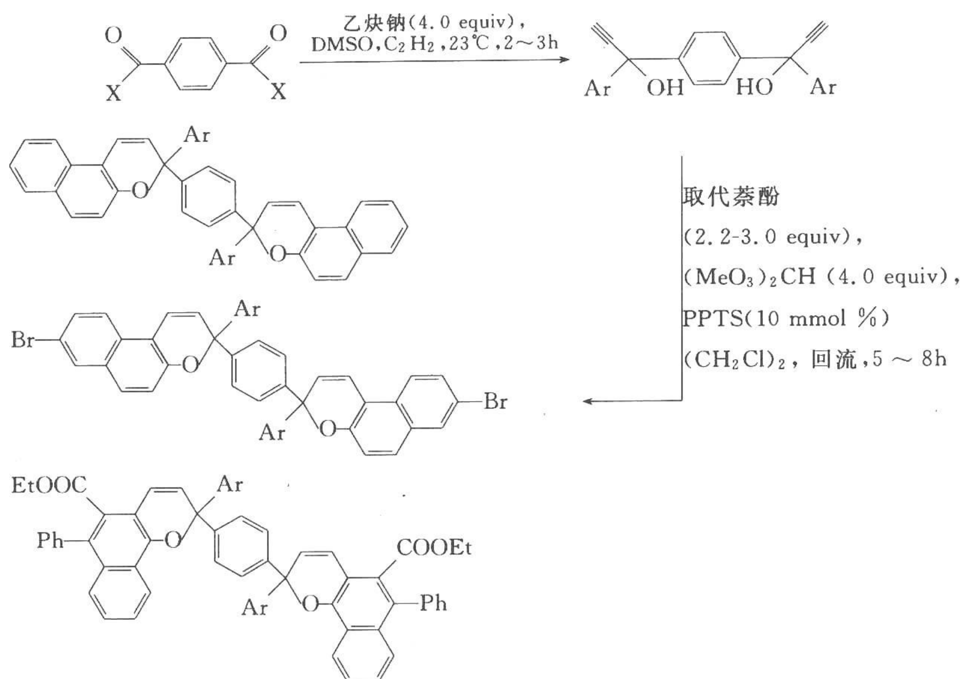
	化合物	λ_1/nm*	A_{01}^*	λ_2/nm*	A_{02}^*	k_Δ/s^{-1} **
85		403	1.08	481	1.62	0.002
86		399	0.48	—	—	2.3/0.2
89		409	0.30	529	0.14	0.22
90		428	0.17	510	0.14	0.25
91		437	0.81	531	0.33	$<10^{-4}$
92		436	0.99	560	0.24	0.15

* :λ_1、λ_2、A_{01}、A_{02}分别为呈色体两个吸收带的最大吸收波长和光平衡时的光密度；** :k_Δ 为热褪色速率；实验条件:溶液浓度 2.5×10^{-5}mol/L,温度 25℃。

由表 10.23 的数据可见,除化合物 **91**,吲哚并吡喃之外,其他杂环并吡喃与萘并吡喃相比,其褪色速率都大大增加,但光平衡态的光密度较小。

3. 双连吡喃

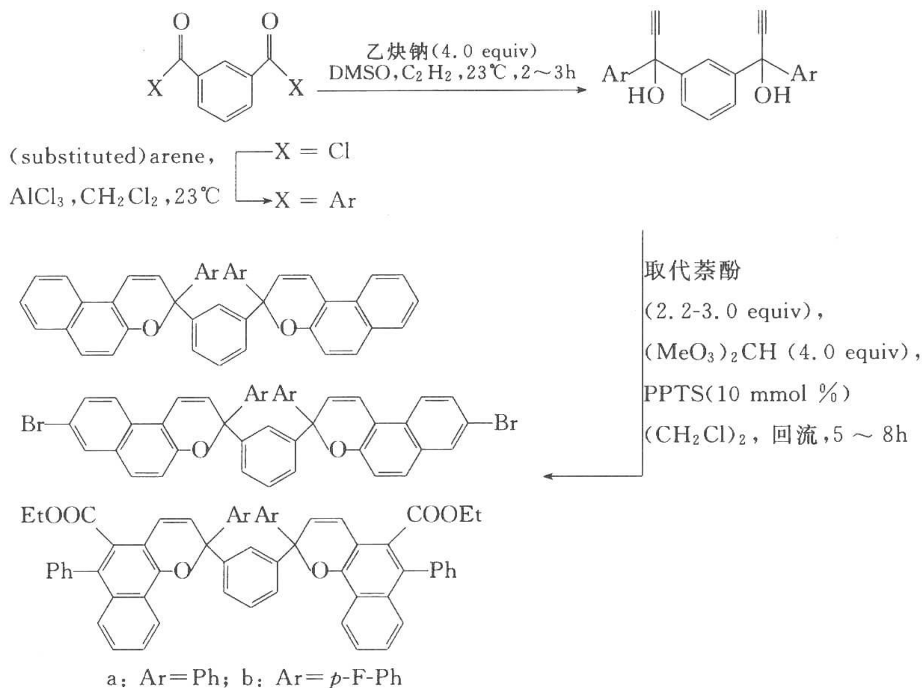
最近,赵伟利等[199]会成了一系列 1,4-苯基和 1,3 苯基双连吡喃类化合物。其合成路线如图解 10.33 和图解 10.34 所示。



图解 10.33　1,4-苯基双连吡喃类化合物的会成路线

光致变色化合物编号自上而下分别为 **93**、**94** 和 **95**

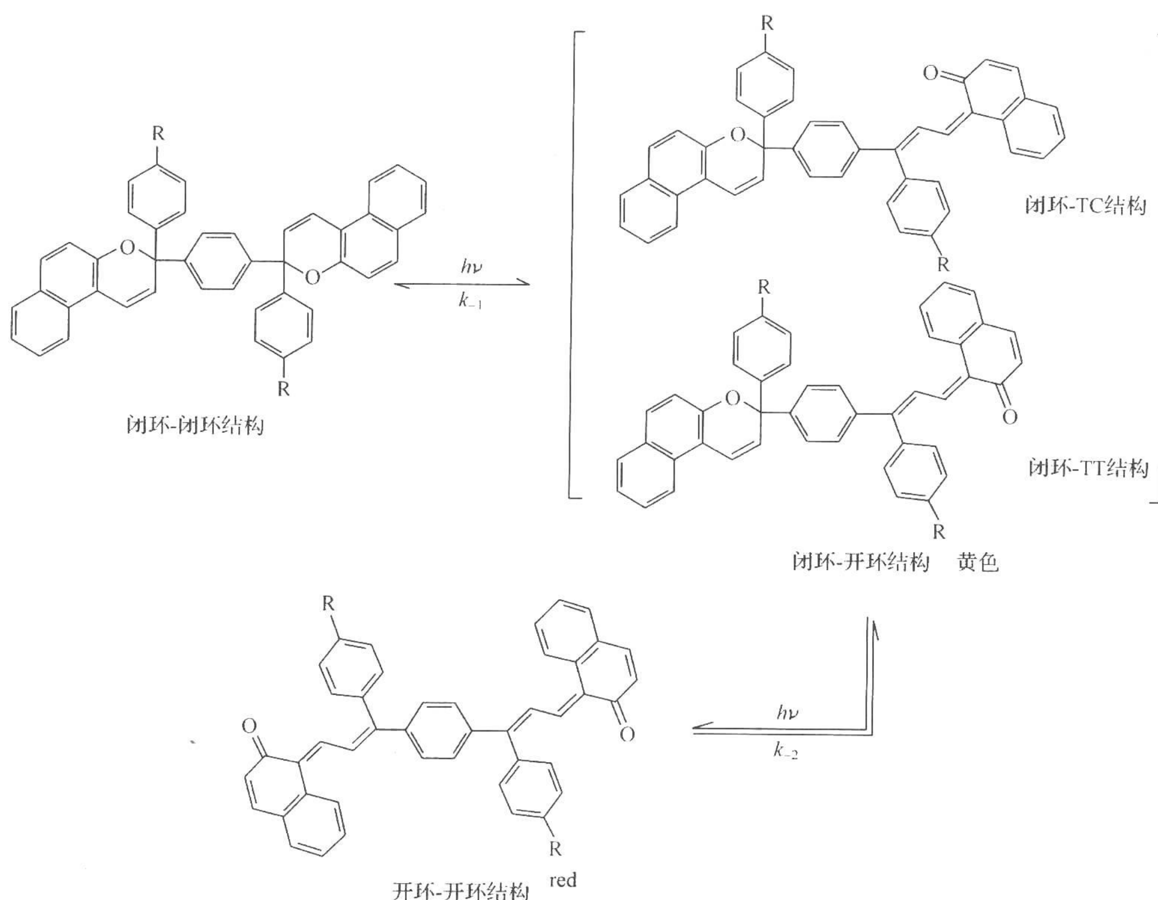
由图解 10.33 和 10.34 可见，这类化合物的合成方法与单吡喃类化合物基本类似，都是由双芳基取代丙炔醇与酚羟基衍生物缩合而成。其结构特点是具有两个光致变色单元。当连续光照时，首先导致一个吡喃单元开环。继续光照则第二个吡喃单元开环，从而引起吸收光谱的红移。



图解 10.34　1,3-苯基双连吡喃类化合物的会成

光致变色化合物编号自上而下分别为 **96**、**97** 和 **98**

其光致变色过程如图解 10.35 所示。



图解 10.35　1,4-苯基双连吡喃类化合物的光致变色过程

这种连续的光致变色过程从吸收光谱(图 10.8)的连续变化得到了进一步印证。吸收光谱的红移是由于中间链接基团,1,4-苯基导致两个开环体之间形成了大的共轭体系所引起,温度的降低是为了使开环体更加稳定。如果在室温由于褪色速度较快,则只能显示一个吡喃开环的特性。

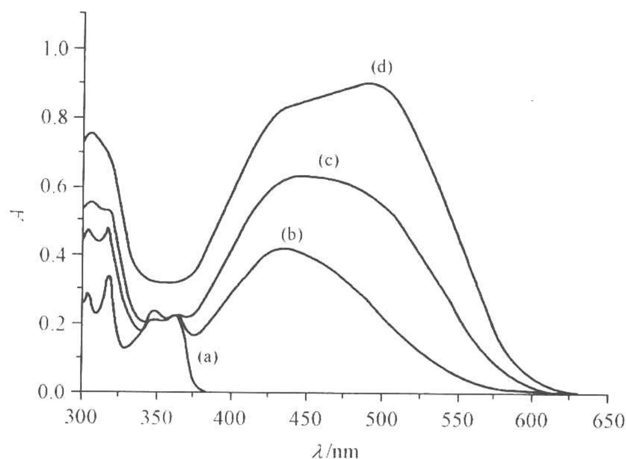


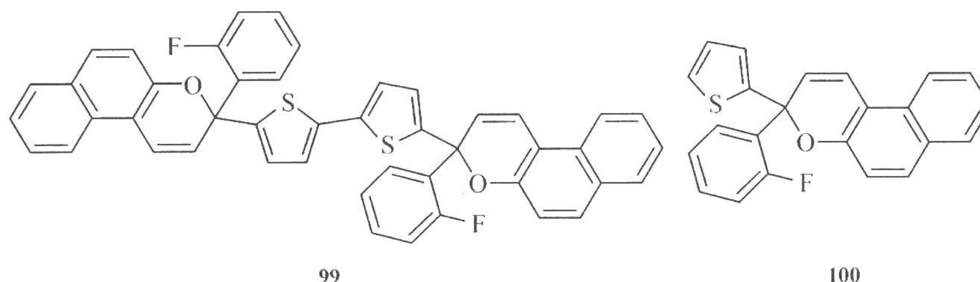
图 10.8　1,4-苯基双连吡喃连续光照过程的吸收光谱变化

(a) UV 光照前;(b) 室温 UV 光照 4min;(c) 5℃ UV 光照 4min;(d) −20℃ UV 光照 4min

众所周知,一个化合物能否具有实际的应用价值与褪色速度和耐疲劳性等性能直接

相关。由于这类双连吡喃类化合物与 3,3-二苯基-[3*H*]-萘并[2,1-*b*] 吡喃并没有明显的差别,从而赋予潜在的应用前景。

赵伟利等[200]还合成了另一类噻吩联双吡喃类化合物 **99**。



这类化合物结构上的特点是在于可以开环和闭环的碳-氧键的碳原子上引入拉电子基团 2-氟苯基。由于这类分子的结构特点使其成色体吸收光谱可以覆盖更广的可见区。化合物 **99**(dimer 1)的色过程见图 10.9a。为了比较在图 10.8a 中同时给出了化合物 100(monomer 2)。如图所示,化合物 **99** 随着照射时间的延长,吸收光谱逐步红移,这是因为照射时间的延长,色两个吡喃都开环的比例逐步增加。图 10.9b 给出了化合物 **99** 的褪色过程。

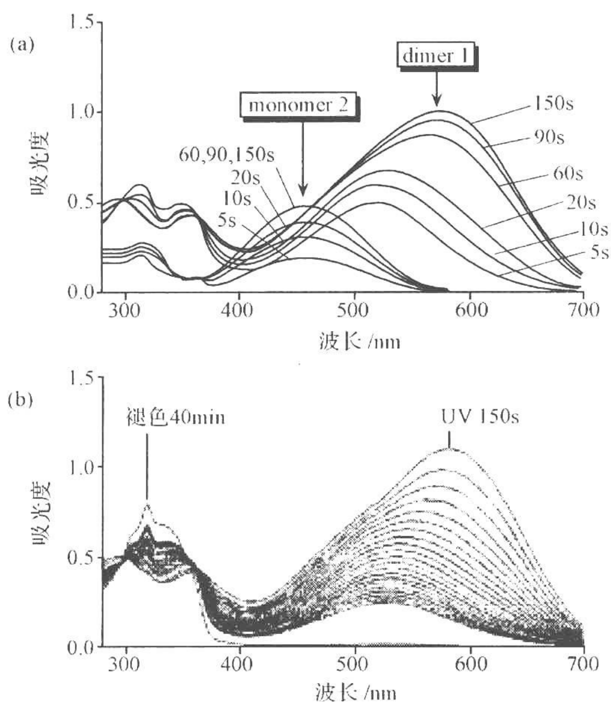


图 10.9 噻吩联双吡喃及其单体的光致变色热褪色过程的吸收光谱变化

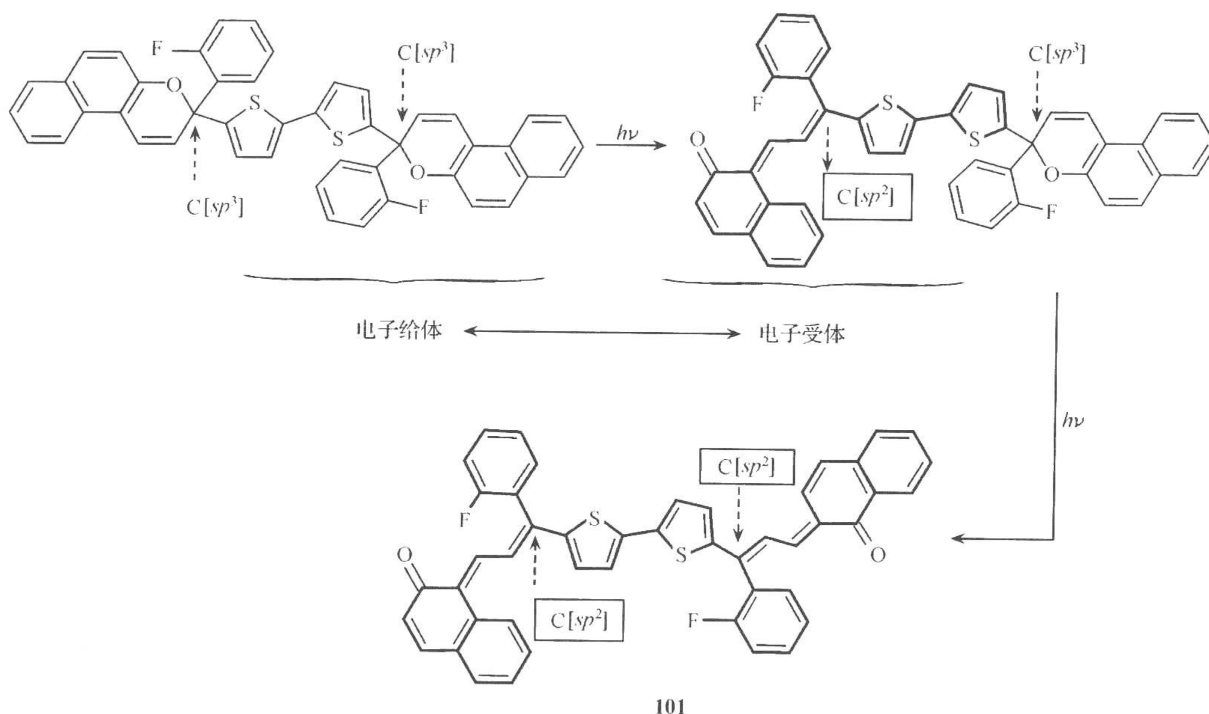
(a) 双吡喃及其单体的成色过程;(b) 双吡喃的热褪色过程

赵伟利等合成了双噻吩联双吡喃类化合物 **101**。这类化合物的光致变色机制如图解 10.36 所示。这类化合物在双吡喃结构下,由于氟代苯基联在 sp^3 杂化的碳原子上,其电子影响很弱,所以联噻吩基为电子给体。一旦开环,氟原子的强吸电子性造成了开环部分变为拉电子基团,从而使吸收光谱有所红移。

10.1.5 螺吡喃和螺噁嗪

1. 螺吡喃

螺吡喃(spiropyran)是有机光致变色材料中研究最早和最广泛的体系之一。早在 1921 年就已经发现了它的热致变色现象,但是直到 1952 年 Fischer 和 Hirshberg 才发现它的光致变色性质[8]。与此几乎同时 Chaude 等[201]也发现了这些化合物的光化学可逆反应。螺吡喃经紫外线(UV)照射后形成类酚菁结构的呈色体。后来 Becker 及其研究组[202]根据光谱数据和相应的合成验证确认,螺吡喃的开环呈色体的确具有类酚菁结构,而且在去掉激发光源后,酚菁又可通过热或光的作用漂白回到无色的关环体。几年后,



图解 10.36　双噻吩联双吡喃类化合物的光致变色机制

Hirshberg 提出这类化合物可作为光化学记忆和一种可变密度的光学快门的可能性[15,203]，从而引起了世界范围内学术界和工业界的强烈兴趣。从 1948 年到 1970 年在这个领域发表了许多重要的工作，Brown[19] 在 1971 年对光致变色进行了全面综述。此后，通过各种物理化学方法，特别是时间分辨光谱技术的应用，对它们的光致变色机制，激发态和反应中间体的性质，疲劳产生的原因等获得了更加深入的了解。1999 年 Bertelson[20] 对螺吡喃进行了综述。

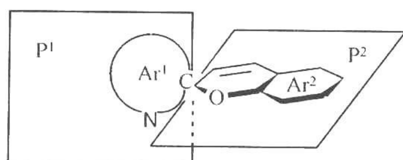


图 10.10　螺吡喃的结构模型

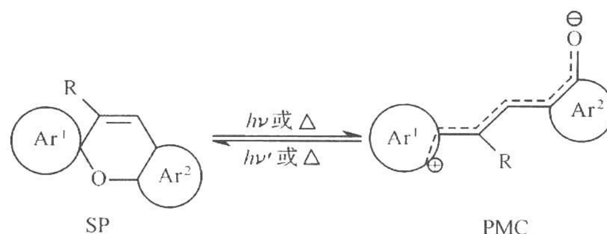
1）螺吡喃的结构及光致变色原理

螺吡喃是两个芳杂环(其中一个含有吡喃环)通过一个 sp^3 杂化的螺碳原子连接而成的一类化合物的通称，其基本结构如图 10.10 所示。

其中 Ar_1 和 Ar_2 可以是苯环、萘环、蒽环、吲哚环、噻唑环等各种芳环或芳杂环。

研究较多的是 Ar^1 为吲哚啉环的螺吡喃，常称为吲哚啉螺吡喃(indolinospiropyran)。由于通过一个 sp^3 杂化的螺碳原子联结，分子中两个环系相互正交，不存在共轭。这类分子通常用 SP 表示。这样的螺环化合物的电子跃迁基本上发生在分子中两个环系本身。因此，大多数螺吡喃的吸收发生在紫外光谱区，一般在 200～400nm 范围内，不呈现颜色。在受到紫外光激发后，分子中 C—O 键发生异裂，继而分子的构象和电子的排布发生很大的变化，两个环系由正交变为共平面，整个分子形成一个大的共轭体系，吸收也随着发生很大的红移，出现在 500～600nm 范围内，因此呈现颜色。其断键后的分子通常称为开环体或呈色体，因为结构类似部花青染料(merocyanine dye)，所以通常被称为“photomerocyanines”，以“PMC”或“PM”代表。在可见光或热的作用下，PMC 发生关环反应返回到 SP，构成了一个典型的光致变色体系。螺吡喃在溶液中或分散在固态基质，

如硅胶、树脂、聚合物或膜中都呈现光致变色性质。它的反应过程如图解 10.37 所示。



图解 10.37 螺吡喃的光致变色示意图

应当指出,PMC 是各种顺反异构体达到平衡的混合物。上面的反应式为简便只画出其中最稳定的一个异构体。图 10.11 显示了螺吡喃在光致变色前后的典型吸收光谱[191]。

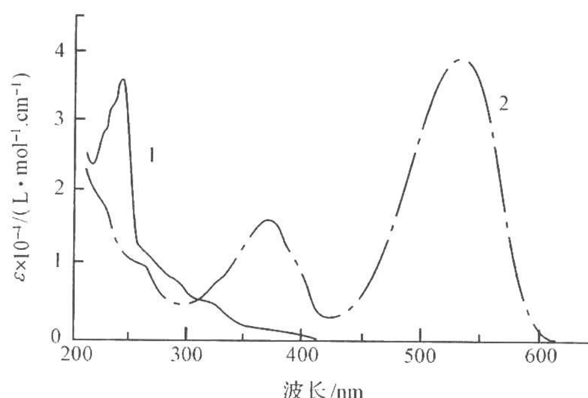


图 10.11 5′,7′-二氯-6-硝基-1′,3′,3′-三甲基螺-[2*H*-1-苯并吡喃-2,2′-吲哚啉](102)在乙醇溶液中 20℃时的吸收曲线(1)和其呈色体的吸收曲线(2)

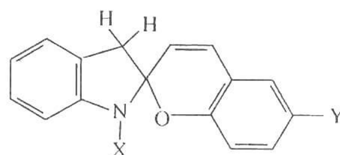
通过闪光光解技术研究吲哚啉螺吡喃的光致变色机制,发现螺吡喃的闭环体受光激发后先形成第一激发单重态$^1SP^*$,随即发生 C—O 键异裂,生成一个顺式开环中间体 X,然后再衰变为 PMC 的各种平衡态[204]。中间体 X 的特征吸收为 430~450nm,在溶液中的寿命为 10^{-8}~10^{-3} s[205~209]。它仍基本保持着两个环系的正交状态[210]。

2) 螺吡喃的光致变色和热致变色过程和机制的理论研究

最近 Leszezynski 等[211]全面研究了螺吡喃的基态和激发态的呈色和消色途径及其势能曲线的变化。深入讨论了光致变色和热致变色过程和机制。

许多螺吡喃的开环和闭环反应不仅通过激发态,包括单重态$^1SP^*$和三重态$^3SP^*$,而且还经常观察到热致变色现象。在开环反应中单重态与三重态的参与情况本质上取决于分子基本骨架的特点以及环上所带的取代基的位置与性质。

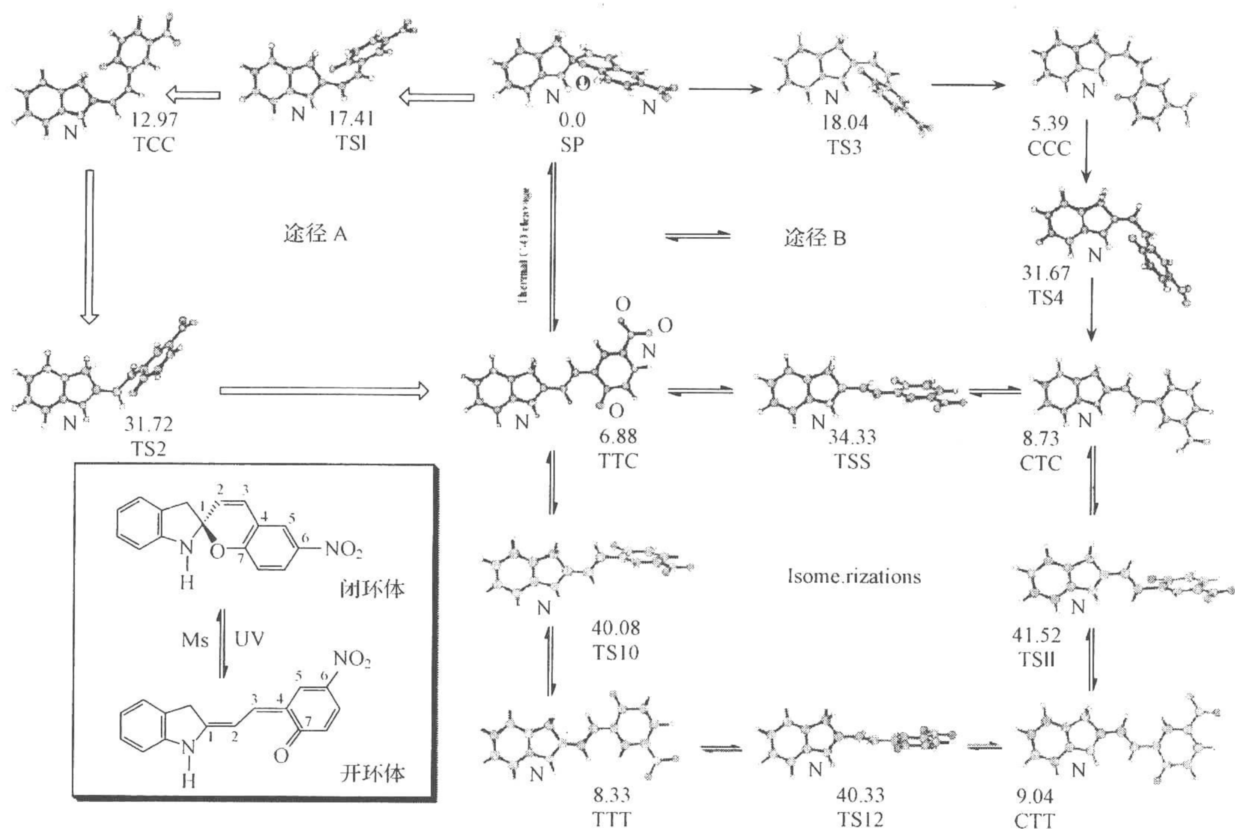
他们研究了一系列螺吡喃的开环机制与成色体(MC)的结构以及各异构体之间互相转化的过渡态结构。所研究和计算的化合物为 **103**~**107**。



103,X=H,Y=H;**104**,X=H,Y=NO_2;**105**,X=Me,Y=NO_2;
106,X=H,Y=OMe;**107**,X=NO_2;Y=NO_2。

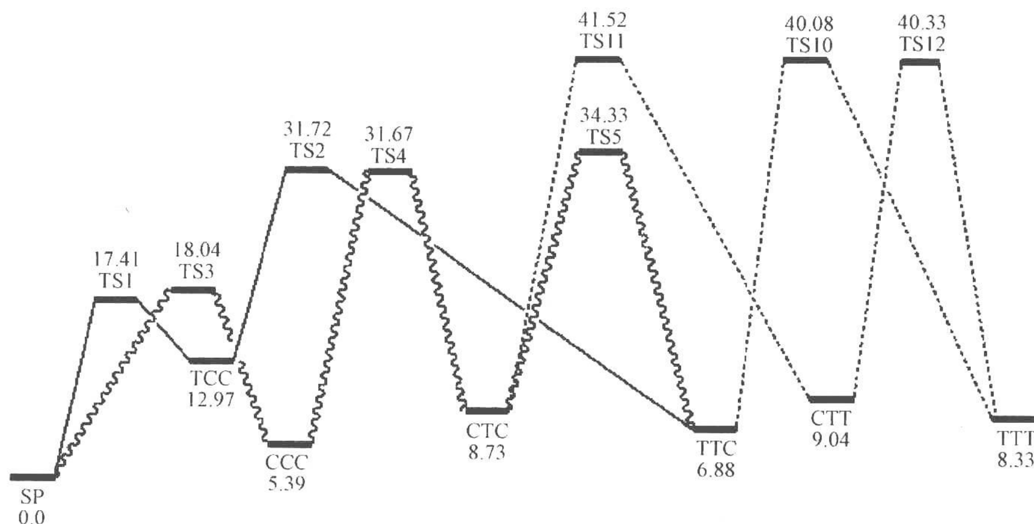
例如,二氢吲哚啉-6-硝基苯并螺吡喃(**104**)在通常情况下螺吡喃既具有光致变色性质,又具有热致变色性质。其光致变色的起始主要产物为 TTC。热致变色则可能有两种

反应途径 A 和 B,途径 A 的主要产物为 CTT,而途径 B 的主要产物则为 CCC。结果如图解 10.38 所示,在 4 个反式异构体之间通过相应的过渡态还可以异构化。



图解 10.38 B3L YP/6-3G(d)方法对螺吡喃 **104** 及其成色体,吩菁染料的反应途径 A 和 B 以及 4 个反式异构体之间通过相应的过渡态的异构化的最优化结果

图解 10.38 如果改用势能来作图则更形象的说明问题,结果如图解 10.39 所示。对热致变色的途径 A 而言,由 SP 至 TTC,则可以将 TCC 看做是中间体,反应中经过两个过渡态。对热致变色的途径 B 而言,CCC 是最稳定的异构体,但是与 CTC 和 TTC 相比

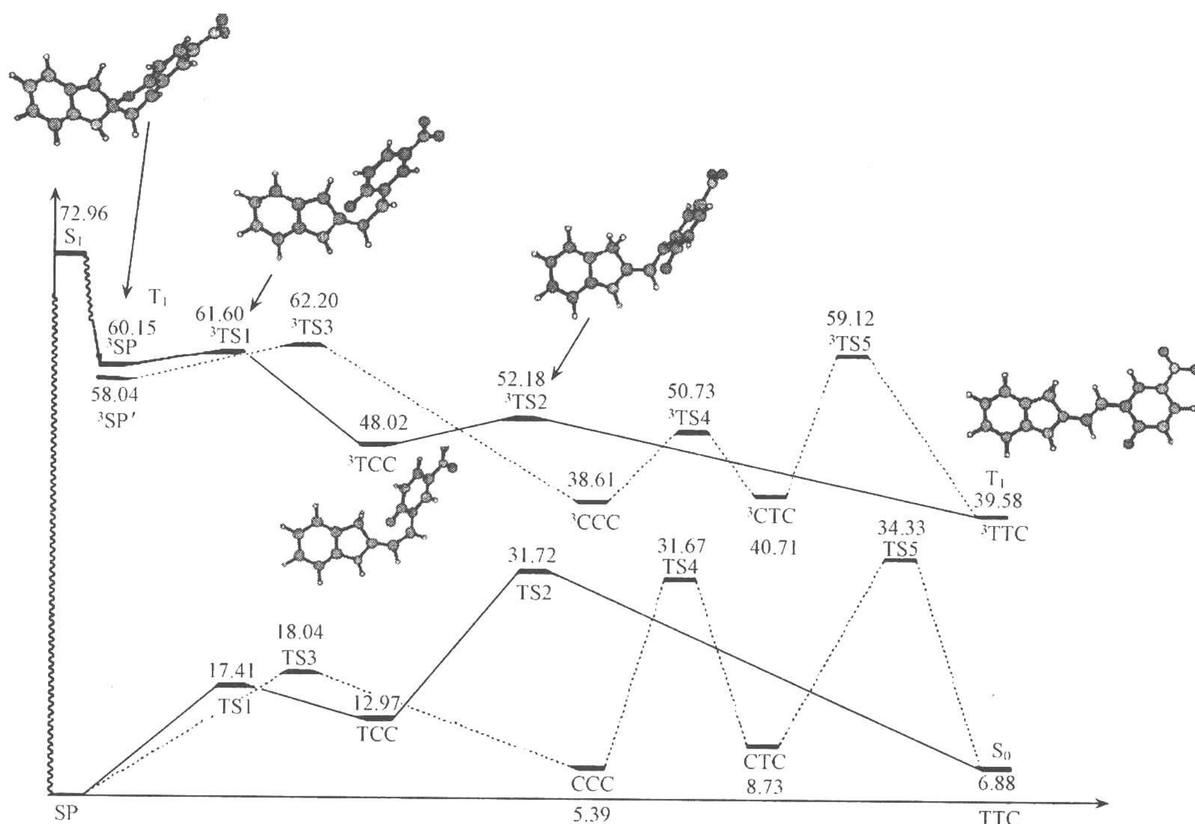


图解 10.39 化合物 **104** 在 SP 和 MC 之间基态变化的势能面

实线为途径 A,途径 B 为折线;4 个反式异构体 CTC、TTC、CTT 和 TTT 之间的变化为虚线

较，能量差别很小。由 CCC 到 TTC 的过程，则可以将 CTC 看作是中间体，反应中经过两个过渡态。由 CTC 既可以向 TTT 也可以向 CTT 转变，但后者所需活化能则较大。由 TTC 或 CTT 向 TTT 的转化所需活化能都较大。因此，对热致变色的途径 A 或光致变色而言 TTC 是主要产物。对热致变色的途径 B 而言，CCC 是最稳定的产物。

在深入讨论了热致变色之后，再结合光致激发叁重态变色过程进一步讨论，见图解 10.40。

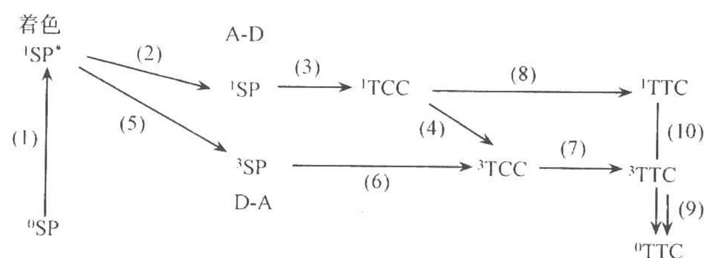


图解 10.40 化合物 **104** 的光成色过程势能面

图中上半部分实线为途径 A 虚线为途径 B；为了比较同时列出了基态成色过程势能面

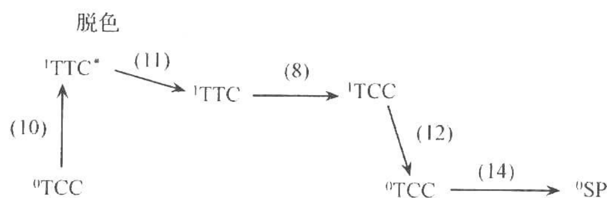
在图解 10.43 中可以看出，激发态比基态成色过程更容易进行，这是因为激发态反应所需的活化能要小得多，特别对途径 A 而言最为有利。在图解 10.43 中还给出了激发三重态反应途径中由^{3}SP 到^{3}TTC 及其过渡态和反应中间体的优化结构。

实际上，光成色过程既可以通过激发三重态形成 TTC，又可以分别通过激发单重态完成。如图解 10.40 和图解 10.41 所示。



图解 10.41 SP 光成色过程的激发态反应途径

关于光成色反应产物的光褪色过程与光成色过程之最大不同在于只有激发单重态的参与。如图解 10.42 所示。



图解 10.42　TTC 的光消色过程的激发态反应途径

结合化合物 **103**～**106**，Leszezynski 等研究了分子结构对变色过程的影响。结果见表 10.24。

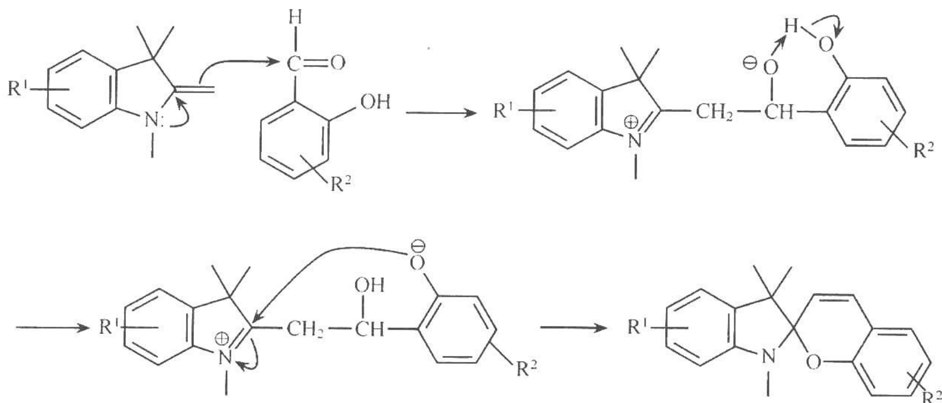
表 10.24　螺吡喃 103～107 的分子结构对变色过程的影响

X	Y	SP→MC 着色		MC→SP 脱色		C_1-O in SP
		$\Delta E^{\neq}_{开环}$	$\Delta E^{\neq}_{cis\ trans}$	$\Delta E^{\neq}_{trans\text{-}cis}$	$\Delta E^{\neq}_{闭环}$	
H	H	21.61	14.77	20.45	6.23	1.4598
H	NO_2	17.41	18.75	24.84	4.44	1.4751
Me	NO_2	15.44	18.57	25.10	3.32	1.4816
H	MeO	21.81	13.08	18.93	7.35	1.4561
NO_2	NO_2	28.43	9.11	13.87	5.73	1.4363

表 10.24 的数据说明，当化合物 **107** 与 **103** 相比较时，由于苯并吡喃环和吲哚啉环都引入拉电子基团，使其开环过程的活化能显著升高，但是对顺反或反顺异构化以及关环反应的活化能则都降低；从螺碳-氧键的长度看，在化合物 **107** 中要比在化合物 **103** 中长，所以断键成色所需的能量大于 **103**。**104** 与 **106** 相比较，由于苯萘并吡喃环拉电子基团改变为给电子基团，结果使其开环过程的活化能显著升高；但是，顺反或反顺异构化的活化能都显著有所降低。从键长的变化也得出同样的结论。对于强的电子给体-受体结构化合物 **105** 而言，其开环过程和关环反应的活化能都显著降低，在化合物 **105** 中螺碳-氧键的键长最长。

3）吲哚啉螺吡喃的合成

这类化合物一般的合成途径是用 2-亚甲基吲哚啉衍生物与水杨醛衍生物缩合而得，合成反应机制如图解 10.43 所示。



图解 10.43　螺吡喃的合成路线

4）螺吡喃的光降解

螺吡喃的耐疲劳度一般不太好[20]。引起疲劳的原因是副反应，因为螺吡喃的开环过程经历的中间体及开环体都以两性离子的结构为主，电荷较集中，因此易受环境因素的作用而导致消耗。例如，空气中的氧通过自由基过程促使其光降解。Gautron 深入研究了吲哚啉螺吡喃的光降解[212~214]。研究发现，把螺吡喃连接到高聚物上并无显著效果，只有在聚异戊二烯中是个例外，因为这种情况下降解首先发生在高聚物未饱和的链上[215]。

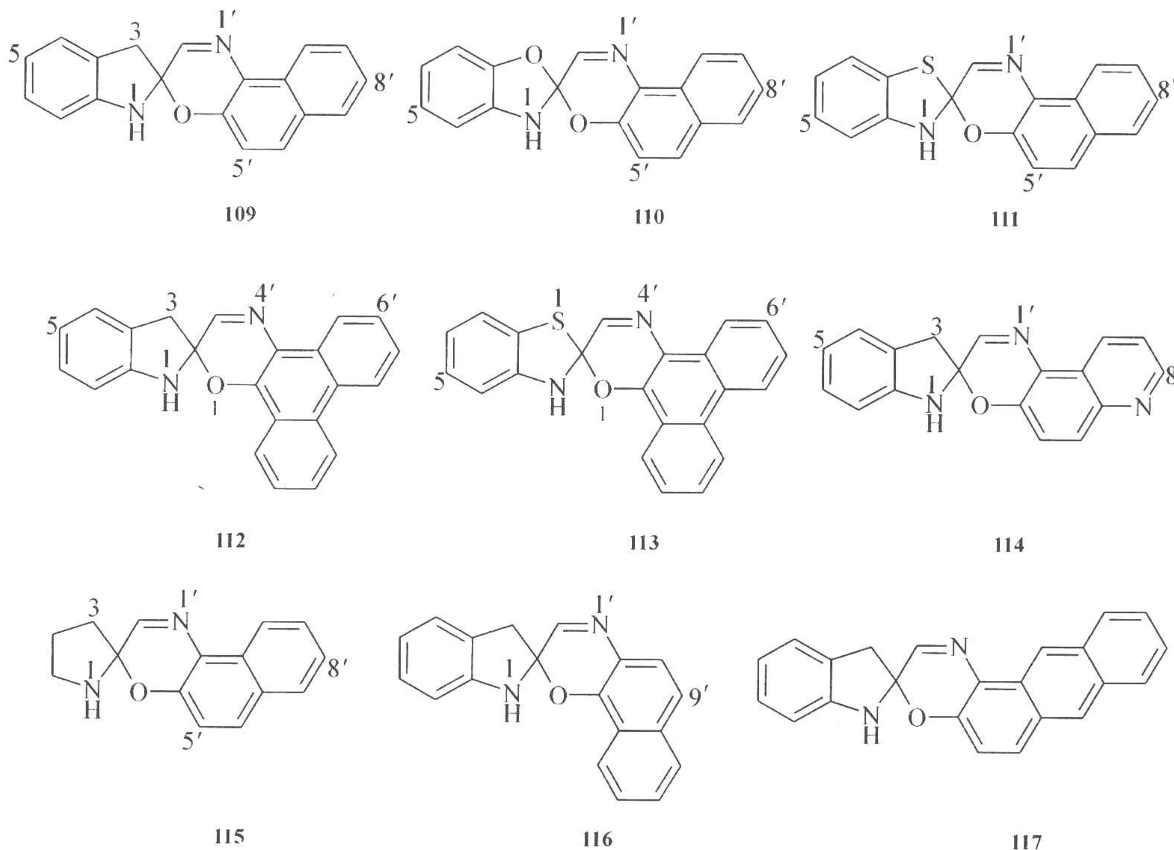
2. 螺噁嗪

1）螺噁嗪的研究概况

因为螺噁嗪（spijrooxazine）的化学结构非常类似于螺吡喃，所以螺噁嗪的合成，光谱性质以及光致变色反应和螺吡喃都是相似的。

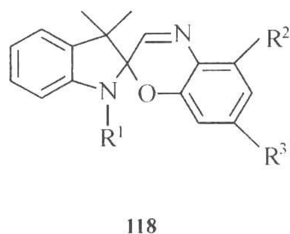
螺噁嗪化合物的光致变色现象首次被 Fox 所报道[216]，他合成了第一个螺噁嗪化合物——1,3-二氢-1,3,3-三甲基[2H]-吲哚螺-2,3′-[3H]萘并[2,1-b][1,4]噁嗪（**108**），这个化合物的甲苯溶液在紫外光照射下变为蓝色。之后，Ono 等又合成了一些螺噁嗪衍生物[217]。

Chu 等[218~220]首先认识到螺噁嗪及其衍生物光降解速率很低，因此有潜在的应用前景，尤其作为滤光元件。他们扩展了螺噁嗪化合物的合成，制备出萘环上有取代基的衍生物。1990 年 Chu 总结了 9 种螺噁嗪类化合物的基本骨架的结构 **109～117**。

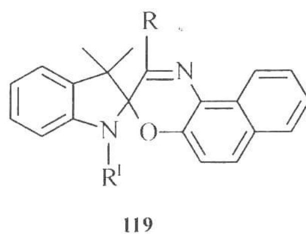


深入研究的结果发现，螺噁嗪类化合物具有高的光稳定性和抗疲劳性，从而激发了人们对它的兴趣，合成了许多衍生物[220~226]。到目前为止，已有相当多的文章报道螺噁嗪类化合物的合成及其应用。近年来，樊美公等[227~229]设计并合成了一系列新型的光致变色

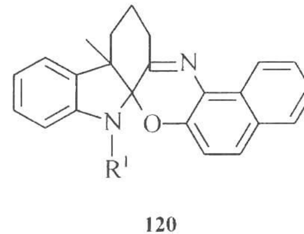
螺噁嗪化合物:**118**、**119** 和 **120**。



118



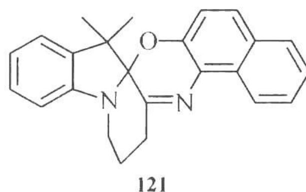
119



120

由于 2′位取代基的引入,赋予化合物一系列新的性质,对化合物 **119** 而言,不仅测得了正常的呈色体,而且获得了一种新的亚稳态短寿命中间体,他们命名为电荷分离扭曲态中间体(CSTI)。化合物 **120** 是一类新的稠螺环化合物,研究结果只能得到 CSTI,其寿命仅为 120～150ns。

Yokayama 等相继合成了另一类稠螺环化合物 **121**。



121

更多的关于合成和应用的文章常都以专利形式发表。

2)螺噁嗪的光致变色机制

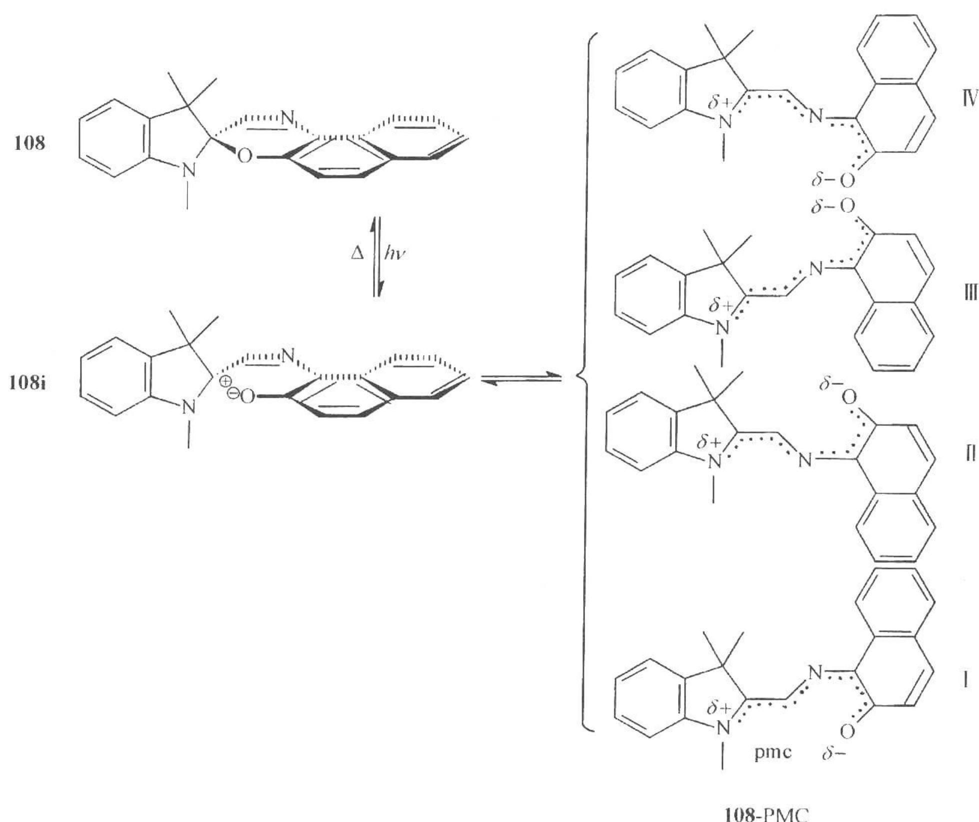
关于螺噁嗪的光物理和光化学过程以及引发疲劳的机理等方面的基础研究也在陆续开展。Schneider 等[230～233]用皮秒瞬态吸收光谱和纳秒时间分辨的自发及相干反 Stokes 拉曼散射技术(time-resolved spontaneous and coherent anti-Stokes Raman scattering, CARS)研究了螺噁嗪类化合物的光致变色机制。1989 年 Kellmann 等研究了它们的光物理和动力学[234],1990 年 Aramaki 等[235]用皮秒时间分辨拉曼和吸收光谱研究了它们的光致变色反应,Pottier 等研究了取代基,杂原子以及溶剂对螺噁嗪的开环体的吸收光谱和热漂白动力学的影响[236]。Bohne 和樊美公等以分步双激光技术研究了螺噁嗪类化合物的光致变色反应以及其光解产物的性质[30,31],1991 年 Gautron 等研究了螺噁嗪的光降解并与螺吡喃进行了比较[237]。

Clegg 等用 X 射线衍射法测定了两个螺噁嗪化合物的晶体结构[238],在此基础上,Malatesta 等[239,340]用半经验的 Hartree-Fock SCF 量子化学计算方法从理论上研究了螺噁嗪的光致变色反应,结果与事实相符。

螺噁嗪的光致变色机制与螺吡喃的相似,光致变色产物仍被称为 photo-merocyanines,简称 PMC。PMC 是各种异构体的混合物[241,242],CARS 方法测定结果和 PPP 方法计算结果指出至少有 4 种异构体是可以相对稳定存在的[233]。以化合物 **108** 为例,其光致变色反应如图解 10.44 所示。

利用皮秒时间分辨光谱技术研究螺噁嗪的光解过程。结果发现螺噁嗪分子 **108**(SP)受光激发后,螺 C—O 键的断裂在 2ps 内发生。初始光产物为非平面的中间体 **108i**(X*),寿命为 3～11ps,然后衰变为 **108**-PMC(I、II、III 和 IV)。X* 的寿命在极性非质子溶剂中最短,在极性质子溶剂中略长,在非极性溶剂中最长。整个成色过程非常快,在 20ps 范围内,PMC 已达到热力学的准平衡态[232],见螺噁嗪 **108** 的光解过程图示。氧的

存在对整个瞬态过程没有影响，表明吲哚啉螺萘并噁嗪的光致变色反应是通过单重态进行[224]。PMC 的寿命很长，可达秒量级。



图解 10.44　螺噁嗪 **108** 的光致变色过程

与螺吡喃的开环体相反，螺噁嗪的开环体具有正的溶剂显色效应，当溶剂极性增加时，吸收光谱发生红移。并且当溶剂极性增加时，其热环合速率常数增大。因此，螺噁嗪的开环体以醌式结构占优势[234]，这被认为是杂原子参与了电子离域的结果。吲哚啉螺喹啉并噁嗪更稳定些，也支持这个结论。

量子化学 PPP 近似计算的结果表明，PMC 1 和 PMC 2 是最稳定的平面异构体，其最大吸收波长分别为 599nm 和 605nm。PMC 3 则是吸收波长最短的异构体（$\lambda_{max}=567$nm），并有最大的偶极矩，因此显示最大的溶剂效应。由于 PMC 是各种异构体的混合物，因此其吸收是一个比较宽的吸收带。

分子结构的不同对螺噁嗪的光致变色反应过程会产生很大的影响。其中尤以 2′位上的取代基为甚。1990 年 Bohne 和樊美公等[30]用分步双激光光解技术研究了 2′位甲基取代的 1,2′,3,3-四甲基吲哚啉螺萘并噁嗪的光致变色反应，发现光解后产生两种不同的开环体。一种是长命的其寿命在 500μs 以上，它的光谱和光谱衰减特性与 1,3,3-三甲基吲哚啉螺萘并噁嗪光解后产生的 PMC 相似，因此被认为是平面结构的开环体 PMC。另一种是短命的（寿命约在 1μs），吸收光谱呈现两个峰，在乙腈中为 680nm 和 470nm，环己烷中为 640nm 和 470nm。长波长的峰显示了强的正溶剂显色效应。他们认为这种开环体是一种具有电荷转移（charge transfer）特性的非平面的开环体，因此被简称为“CT 中间体”。有意思的是，CT 中间体是 1,2′,3,3-四甲基吲哚啉螺萘并噁嗪光解后的主要产物，PMC 的量子产率仅有 CT 中间体的十分之一。而且 CT 中间体被光激发后并不能产生 PMC。

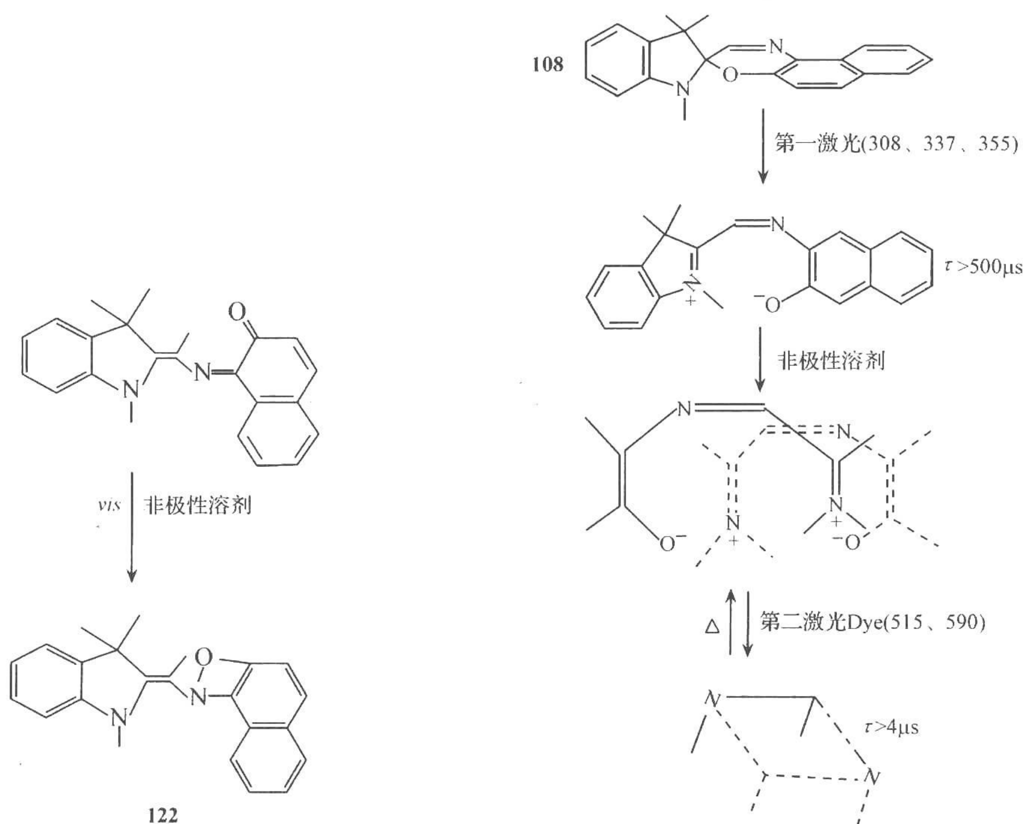
他们还以分步双激光技术研究了 1,3,3-三甲基吲哚啉螺萘并噁嗪。用第一束激光(308nm)激发开环后,随即以第二束激光(590nm)激发产生的 PMC,他们发现在非极性溶剂环己烷和正庚烷中 PMC 先是立即褪色,消色体的最大吸收波长为 300nm,激光脉冲停止后,此消色体又很快恢复为呈色体,消色体寿命为 4.0μs。褪色前与褪色后又恢复的物种的吸收光谱完全相同,表明这是一个可逆的变化。这个过程中有一个新的中间体(以 TB 表示)存在。

由以上的实验结果可以看出,在非极性溶剂中,分步双激光技术实际上是导致了两个独立的光致变色过程。由紫外激光诱发的光致变色过程是 SP 至 PMC,PMC 在暗中室温下逐步恢复到 SP,PMC 的寿命大于 500μs。第二个光致变色过程是由可见激光诱导的 PMC 至 TB 的逆光致变色,由呈色体变为消色体(TB),该消色体的性质与 SP 完全不同,SP 在常温下是稳定的,但该消色体的寿命只有 4μs 左右,二者的最大吸收波长也不同,TB 的最大吸收波长为 300nm。

对 TB 的结构,1992 年 Bohne 等[33]提出了第一个假设,由分子内的C═N双键和C═O键之间的光诱导环合反应形成一种氮氧杂环丁烯衍生物 **122**。

由结构 **122** 可知,两个环系失去共轭作用,因此吸收光谱应在紫外区,由于张力过大等原因,氮氧杂环丁烯热不稳定,在常温下很快回到呈色体。令人费解的是为什么在极性溶剂中没有一点生成 TB 的信息?

1993 年,樊美公等重新讨论了分步双激光实验结果,并对 TB 的结构提出了另一种看法,认为 TB 可能具有下列结构,如图解 10.45 中的最后结构,连接基团被省略。



图解 10.45　螺噁嗪 **108** 在非极性溶剂中分步双激光光解过程及其产物

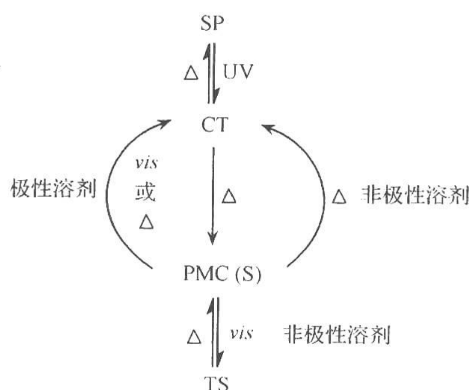
当 SP 被紫外激光光解后，其光产物 PMC 的极性与其前体 SP 相比，大大增加 PMC 在非极性溶剂中将以扩散速度形成聚集体，最小聚集形态为二聚体。因此第二激光光解的是 PMC 的聚集体，如图解 10.47 所示。

由于 1,3-二氮杂环丁烷结构单元的张力及其连接的 4 个大的环系之位阻等，化合物 123 的热稳定性不好，室温下的寿命只有 4μs。

在极性溶剂乙腈中，**108** 的第一激光光解产物与在非极性溶剂中一样，是 **108** 的呈色体 PMC。然而，在极性溶剂乙腈中，当用可见激光（第二激光）光解 PMC 时，只观察到 PMC 的消色，重新形成 **108**。除此之外，没有观察到其他产物的生成。PMC 消色的程度是激光功率的函数，功率越大，消色越多直到全部转化为 **108** 为止。

化合物 **108** 在极性溶剂中的分步双激光光解结果，同样是由一个正的光致变色反应和一个逆光致变色反应组成，然而，逆光致变色的产物与非极性溶剂中是不同的。

综上所讨论的结果螺噁嗪的分步双激光光致变色机制如图解 10.46 所示。



图解 10.46　螺噁嗪的分步双激光光致变色机制

由图解 10.46 可见光致变色的初始产物为 CT，在解 10.46 中用 X 代表。对于化合物 **108** 而言，寿命太短，纳秒时间刻度上无法研究。为了研究 X 的物理化学性质，樊美公等[242]设计并合成了一系列 2′位氢被取代的螺噁嗪 **119**。该化合物光解的初始产物则为 CT 即 X。由于 2′位甲基的位阻效应，只有部分处于处于高能状态下的初始产物进一步反应，转化为类酚菁类染料（PMC）。它是 C—O 键断裂后经过键的旋转由 CT 变为整个分子骨架为共平面大 π 键共轭结构分子其吸收光谱由紫外区变到可见区，即发生了正常的光致变色。CT 的另一部分则热弛豫到达其最低振动基态。CT 是一个 C—O 键断裂后分子构型仍然处在扭曲结构的中间体，是一个电荷分离的亚稳态，具有较长的寿命，可供研究。1993 年樊美公等又将其命名为电荷分离扭曲构型中间体（CSTI），瞬态吸收光谱和动力学数据如表 10.25 和图 10.12 所示。

表 10.25　CSTI 的寿命 τ(μs)[242]

2′取代基	**119a** 甲基(SP2)	**119b** 乙基(SP3)	**119c** 丙基(SP4)	**120** 环基(SP5)
τ_1^*	1.7	3.3	0.15	0.15
τ_2^*	0.85	0.65	0.06	0.02**

* τ_1 在乙腈中，τ_2 在环己烷中；** 樊美公等的尚未发表的数据。

由表 10.25 的数据可见，随 2′位取代基立体位阻的增加，其寿命显著地降低。CSTI 的性质通过势能面的则更容易理解，如图 10.13 所示。

从图 10.13 可见，亚稳态 CSTI 中间体在热驱动下，既可以转变为 PMC，也可以返回 SP。决定哪一种反应途径为主的因素是活化能 E_1 和 E_2 的相对大小以及 2′位为取代基

的立体位阻，2′位取代基的立体位阻越大，则 E_2 越大，越容易返回到 SP。

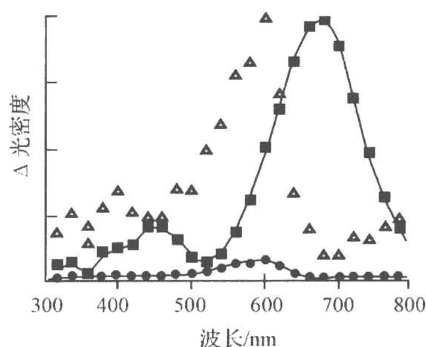


图 10.12 **119a** 在乙腈中第一激光光解后的瞬态吸收光谱
■为 CSTI，●为 PMC，△为以 CSTI 为 1 将 PMC 规一化的结果

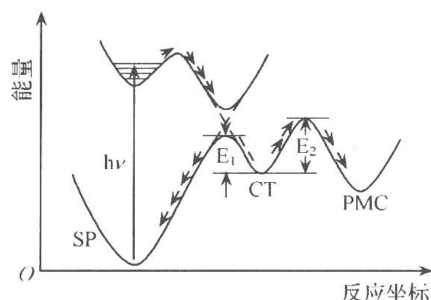


图 10.13 螺噁嗪的光致变色过程的势能曲线变化示意图

取代基对光产物 CSTI 和 PMC 的相对量子产率的影响见表 10.26。

表 10.26 分子结构与光产物(CSTI 和 PMC)相对量子产率的关系

化合物	R	R¹	CT	PMC
108	H	H	0	1.00
119a	CH_3	CH_3	1	0.10
119b	C_2H_5	CH_3	1	0.01
119c	*i*-Pr	C_2H_5	1	0.00
120			1	0.00

化合物 **108** 的 2′位为氢，位阻最小，受光激发后从螺碳氧键断裂到 PMC 的形成在 20ps 以内。从 **124a** 到 **120**，2′位取代基的立体位阻逐步递增，PMC 的相对量子产率则急剧递减。在 **120** 中，由于 2′位和 3 位受 3 个键的钳制，碳氧键断裂后几乎不可能旋转，所以 PMC 的量子产率为零是非常自然的。

3）螺噁嗪的光谱性质

(a) 螺噁嗪的吸收光谱。螺噁嗪化合物 **108** 的乙醇溶液在紫外光谱区呈现 3 组吸收峰[220]。第一组吸收具有中等强度，由 3 个峰组成，345nm（$=4.76\times10^3$ L·mol^{-1}·cm^{-1}），317nm（$=6.78\times10^3$ L·mol^{-1}·cm^{-1}）和 297nm（$=6.53\times10^3$ L·mol^{-1}·cm^{-1}）。另外两组吸收峰在远紫外区，吸收最大在 235nm（$=5.43\times10^4$ L·mol^{-1}·cm^{-1}）和 203nm（$=4.41\times10^3$ L·mol^{-1}·cm^{-1}）。

螺噁嗪化合物的分子结构可分为两部分，他们以 sp^3 杂化的螺碳原子连接，这两部分基本上相互垂直，因此，吸收光谱应当是由分子两个环系部分的局部化的电子跃迁所组成，两部分相互作用很小。Tyler 和 Becker[243] 将螺噁嗪与螺吡喃进行了比较研究，认为螺吡喃的 312.5nm 和 324nm 吸收峰基本上来自分子的苯并吡喃环部分的电子跃迁，296nm 和 243.5nm 吸收峰来自分子的吲哚啉部分的跃迁。由于螺噁嗪的吸收光谱与相应的螺吡喃相似。因此可以推断，吸收波长在 345nm 和 317nm 的吸收峰基本上是来自分子的萘并噁嗪环部分的跃迁，而 297nm 和 235nm 吸收是来自吲哚啉部分的跃迁。

分子的吲哚啉部分中，苯环上的氢原子被烷基，烷氧基或卤素取代时，吸收光谱变化

较大。甲氧基取代氢时，1,3,3-三甲基-5-甲氧基-[2*H*]-吲哚螺-2,3′-[3*H*]萘并[2,1-*b*][1,4]噁嗪(**124**)的两个长波区的吸收峰可能变成为一个单峰(331nm)。当5位被羧甲酯基取代时，光谱位移更大。例如，1,3,3-三甲基-5-羧甲酯基-[2*H*]-吲哚螺-2,3′-[3*H*]萘并[2,1-*b*][1,4]噁嗪(**125**)与**124**相比，吸收光谱红移29nm，吸收最大出现在360nm。

(b) 螺噁嗪开环体的吸收光谱

要获得室温下开环体(亦称呈色体或成色体)的吸收光谱是极其困难的。这是因为多数螺噁嗪化合物在溶液中热褪色速度很快，它几乎可以与记录光谱所用的时间相比甚至更快。由于这种快的褪色速度，因而不可能得到一个只含有呈色体而没有无色体存在的溶液。但是，在极性溶剂中，还是能测量到呈色体的可见吸收的，这是因为呈色体与无色体处于热平衡，热产生的呈色体的浓度在极性溶剂中足以使溶液显出颜色。一般来说，呈色体的热褪色速度随溶液温度降低而减小。

螺噁嗪化合物的呈色体的最突出的吸收带是在可见光谱区，如**108**的呈色体的吸收最大在612nm和578nm。摩尔消光系数分别为8.1×10^4 L·mol^{-1}·cm^{-1}和4.9×10^4 L·mol^{-1}·cm^{-1}。此外，还有3个吸收带分别出现在410nm(=1.8×10^4 L·mol^{-1}·cm^{-1})，343nm(=2.7×10^4 L·mol^{-1}·cm^{-1})，和277nm(=3.2×10^4 L·mol^{-1}·cm^{-1})。烷基和卤素取代基对呈色体的可见吸收峰影响较小，吸收峰位移只有几个纳米[236]。化合物**126**的有色体的吸收红移20nm，吸收最大在630nm。

溶剂极性对呈色体的可见吸收光谱有很强的影响。溶剂极性降低，吸收光谱蓝移。例如，在乙醇中螺噁嗪**108**的呈色体吸收最大在612nm。但在甲苯和环己烷中，吸收最大分别位移到590nm和550nm。当分子的吲哚啉环换成苯并噁唑环时，有色体吸收最大从612nm位移到578nm。

4）螺噁嗪的光化学性质

虽然螺噁嗪与螺吡喃的化学结构类似，但与螺吡喃相反，螺噁嗪类化合物耐紫外光照射的稳定性大大提高。然而，螺噁嗪的光稳定性与分子结构有很大的关系。改变环系或取代基能强烈地改变光稳定性。例如，用苯并噁唑环置换吲哚啉环时，至少降低光稳定性100倍。**108**的乙醇溶液用366nm汞灯照射时，光分解速度为2×10^{-4}，而螺吡喃的光分解速度为10^{-1}。而且螺噁嗪的光分解产物不干扰螺噁嗪化合物的光致变色功能。这一点在实际应用中是很重要的。

在乙醇中，**108**的呈色体的形成量子产率很高(>0.90)。它是经由无色态的最低激发单重态形成的。

化合物**108**在乙腈中用二苯酮作敏化剂进行光敏化反应时，检测不到呈色体。相反，观察到它的快速光敏化分解反应。因此，螺噁嗪化合物的光稳定性好可能是由于激发单重态转化为呈色体的效率很高所致。这就防止了系间窜跃到三重态，从而抑止了光分解反应。

5）螺噁嗪的合成方法

用于合成螺噁嗪的最通常的方法是在极性溶剂如甲醇或乙醇中，用烷亚甲基杂环与邻亚硝基芳香醇进行缩合反应制备的。烷亚甲基杂环是从相应的含氮杂环的季胺盐制得的。在典型的情况下，缩合反应的产率为30%～50%，但也有报道产率可提高到70%～75%[244]。他们是将吲哚碘盐溶于碱溶液中，用非极性脂肪烃溶剂萃取生成的2-亚甲基

吲哚啉衍生物，然后在非极性溶剂中与邻亚硝基芳香醇的甲醇或乙醇溶液进行缩合反应，反应生成的水经真空蒸馏法以恒沸物的形式除去。

用于合成螺噁嗪化合物的邻亚硝基芳香醇化合物通常有1-亚硝基-2-萘酚，5-亚硝基-6-喹啉醇和9-亚硝基-10-菲醇等。

吲哚季铵碘盐可采用合成吲哚环体系的种种方法制备。最常使用的是费歇耳和毕舍耳法。2-萘酚及其衍生物的合成方法是很成熟的，已广泛用于制造有机染料中间体。喹啉醇的合成采用斯可劳普法。邻亚硝基酚衍生物是在水溶液中用亚硝酸钠亚硝化芳香醇而得。

10.1.6 光致变色席夫碱

水杨醛缩苯胺类化合物是这一类有机光致变色化合物的典型代表。在这类化合物中，存在分子内C═N双键，所以又称为光致变色席夫碱。其变色过程涉及质子转移，因此，又经常将其归纳入质子转移变色体系。在固态时，它们有可逆的光致颜色变化。这个现象首先是由Senier等[41,245]发现的。但未能进行深入研究。随着分析仪器的发展，这类化合物的研究才逐渐活跃起来。

这类化合物的突出优点是：① 抗疲疲劳性能好，不易光化学降解，成色-消色循环可达10^4～10^5次[246]；② 光响应速度快，光致变色反应在皮秒级范围内发生[247]。光致变色产物的热稳定性差，会很快回到起始物。固态时，有的光致变色产物在25℃可保持数小时。但在溶液中则要借助瞬态时间分辨技术才能观察到光致变色现象。光致变色席夫碱的研究主要集中在以下几个方面：晶体结构与光致变色和热致变色的关系；光致变色反应机制；光致变色产物和热致变色产物的结构。

1. 晶体结构与光致变色和热致变色的关系

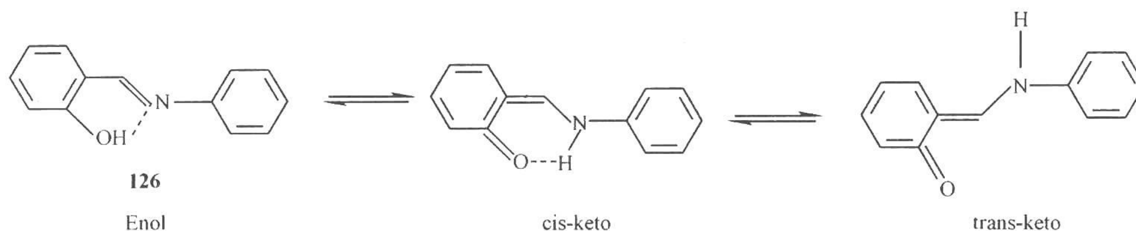
Cohen等[42,43,248～251]系统地研究了水杨醛缩苯胺类化合物的吸收光谱，发现这类化合物的晶体有些是光致变色的，有些是热致变色的。根据光谱性质和晶体结构，他们将这些化合物的晶体分为两类(表10.27)。

表10.27 水杨醛缩苯胺类化合物的晶体分类与变色性质

参数	α型	β型
分子结构	非平面	平面
UV射线照射	可逆变色	不变色
受热作用	不变色	可逆变色
性质	光致变色	热致变色

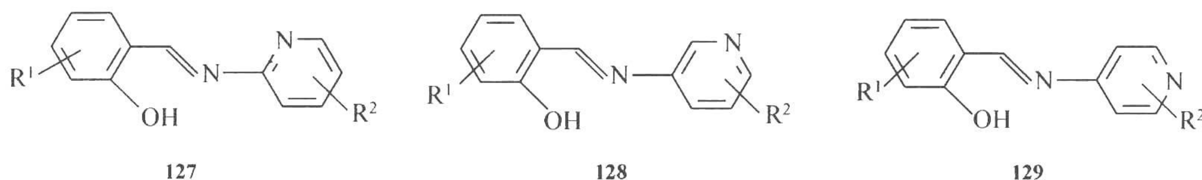
α型和β型的晶体之间存在很多不同：热致变色晶体中分子是平面的，面对面堆积排列，分子之间距离较小，约3.3Å；光致变色晶体中，分子的水杨醛亚胺部分是平面的，苯胺环与水杨醛亚胺平面之间有40°～50°的夹角，致使分子在晶体中堆积较为疏松，没有面对面的分子致密堆积结构。

为了解释这种光致变色和热致变色现象，他们提出了分子内质子转移机制。光致变色席夫碱分子存在分子内氢键，当变色反应发生时，质子从氧原子转移到氮原子上。如图解10.47所示。



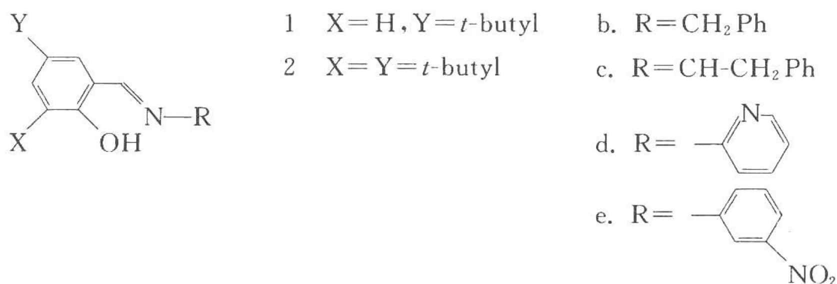
图解 10.47 水杨醛缩苯胺 **126** 的光致变色过程

分子内质子转移既可发生在基态(热致变色),也可发生在激发态(光致变色)。光致变色和热致变色过程涉及两种异构体,一种是质子共价键结合于氧原子上的烯醇式(enol),另一种是质子共价键结合于氮原子上的酮式(包括顺-酮式 *cis*-keto 和反酮式 *trans*-keto)。酮式异构体的吸收位于较长波长区域,所以发生光致变色和热致变色引起晶体吸收光谱红移。就光致变色晶体而言,在电子基态时,由于分子构象扭曲,质子转移需要高能量,所以不能发生基态质子转移;但在激发态时,其晶体孔穴大,质子转移后可发生后续的几何异构化(顺反异构)而产生反酮式结构(*trans*-keto),反酮式结构中由于分子内氢键的断裂而稳定。但对热致变色而言,在基态时,分子是平面结构,质子转移容易,可发生基态质子转移而形成顺酮式结构(*cis*-keto)。他们的结论,光致变色产物为反酮式结构(*trans*-keto),热致变色产物为顺式结构(*cis*-keto)。Hadjouds 等[252~257]将席夫碱的光致变色和热致变色与晶体结构的关系的研究扩展到 3 类杂环席夫碱,结构如 **127~129**。

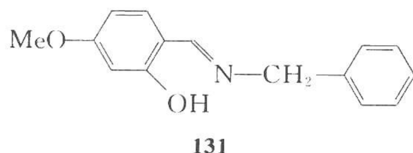


在水杨醛缩 2-氨基吡啶类席夫碱 **127** 中,吡啶环上的氮原子与环外N═C双键上的氢原子之间没有相互排斥作用。与此相反,**128** 和 **129** 苯环外N═C双键上的氢原子与吡啶环上的邻位氢原子之间有相互排斥作用。所以,**127** 晶体中分子都是平面的,这类化合物是热致变色的。水杨醛缩 3-氨基吡啶类席夫碱 **128** 的晶体中,分子的吡啶环平面与水杨醛亚胺平面间有一定的偏离(约 15°),所以是弱热致变色的。水杨醛缩 4-氨基吡啶席夫碱 **129** 晶体分子中吡啶环上的氮原子对晶体结构影响不大,因此,既可能是光致变色的也可能是热致变色的。

最近 Kawato 等[258]合成并研究了一系列叔丁基取代席夫碱 **130** 研究了它们的晶体结构与光致变色的关系。发现叔丁基取代增加了晶体中分子运动的空间,有利于光致变色反应发生,而且增加了光致变色产物的稳定性。



Cohen 等曾认为光致变色和热致变色是席夫碱晶体的两个相互排斥的性质。但 Hadjouds[259]发现 4-甲氧基水杨醛缩苄胺 **131** 既是热致变色的，又是光致变色的。由此看来，晶体中分子的平面性并不是决定席夫碱热致变色和光致变色的唯一因素。

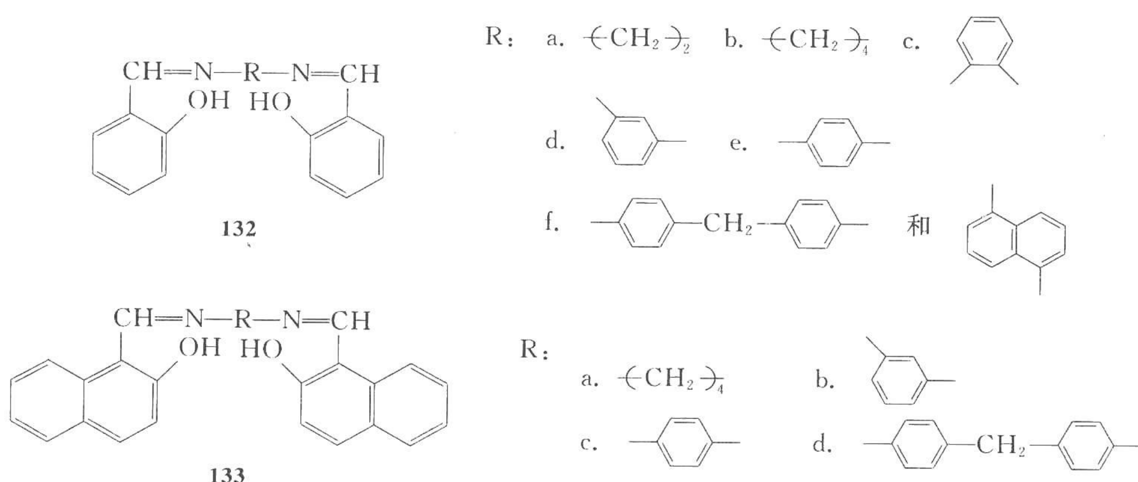


131

在固溶体和溶剂中，晶体的空间限制因素消除了，分子的自由度增加。所以，所有的席夫碱都可能是光致变色的。

2. 双席夫碱类化合物

郭燕等[260]合成了两个系列的双席夫碱（**132** 和 **133**）类化合物。他们发现 **132** 的吸收光谱在一般情况下与单席夫碱的吸收光谱类似。然而，对 **133** 而言，在多数情况下在室温下存在着无色体和呈色体之间的平衡，在 400～500nm 之间出现一个新的吸收带 。他们认为，这是由于萘酚羟基比苯酚羟基酸性增加，从而导致由氧原子向氮原子质子转移易于发生，也就是说，这类化合物具有明显的热致变色效应。



132　**133**

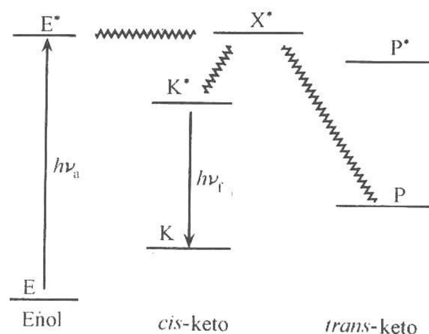
3. 席夫碱的光致变色反应机制

光致变色席夫碱烯醇式的吸收一般为 300～400nm（更短波长的吸收不在讨论范围之内），但其最大荧光发射波长却在 530nm 左右，一般不会短于 490nm。如此大的斯托克斯频移说明荧光不是来源于烯醇式的激发单重态。虽然 Cohen 提出了激发态质子转移机制来解释席夫碱的光致变色现象，但没有完全阐明光致变色反应的机制。多年来，席夫碱的光致变色反应机制一直吸引人们的兴趣。

光致变色产物的消色动力学的研究表明，从光致变色产物到烯醇式的消色过程为单分子衰减过程，衰减速率不受—OH 氘代化的影响[261]。所以消色反应的决定步骤不是质子转移（从氮原子回到氧原子），而是分子骨架的顺反异构化。

Becker 等[262]发现，光解热致变色产物顺-酮式（*cis*-keto）既不产生反-酮式（*trans*-keto），也不产生烯醇式。这说明直接激发顺-酮式得到的激发态，不能达到烯醇式受激发发生质子转移后而达到的激发态。

Nakagaki 等[263]使用微秒(μs)至皮秒(ps)范围的时间分辨技术和傅里叶变换红外光谱对水杨醛缩苯胺的光致变色反应机制进行了研究。发现在光致变色过程中存在一个中间体。结合以往的研究结果他们提出了水杨醛缩苯胺的光致变色机制(图解 10.48)。



图解 10.48 水杨醛缩苯胺的光致变色机制

烯醇式 E 受光激发产生激发单重态 E*,从 E* 生成一个中间体的激发单重态 X*,中间体 X* 是光致变色产物 P 和顺-酮式(K)的荧光态 K* 的共同前体。光致变色过程经过质子转移和分子重排(顺反异构化)。是否经过另一中间体(P*)尚待进一步证明。

Barbara 等[264]研究了水杨醛缩苯胺的分子内质子转移瞬态 ps 动力学。他们观察到室温下荧光产生的时间<5ps。在低温下有两个荧光组分,一个是短命组分,在激光激发 5ps 内生成;另一个是长命组分,它以短寿命荧光态为前体。这种现象可用不受温度限制的快速激发态质子转移过程来解释。短命荧光组分与长命荧光组分的荧光发射光谱相比则蓝移。他们认为短命荧光来自激发态的较高振动能级。

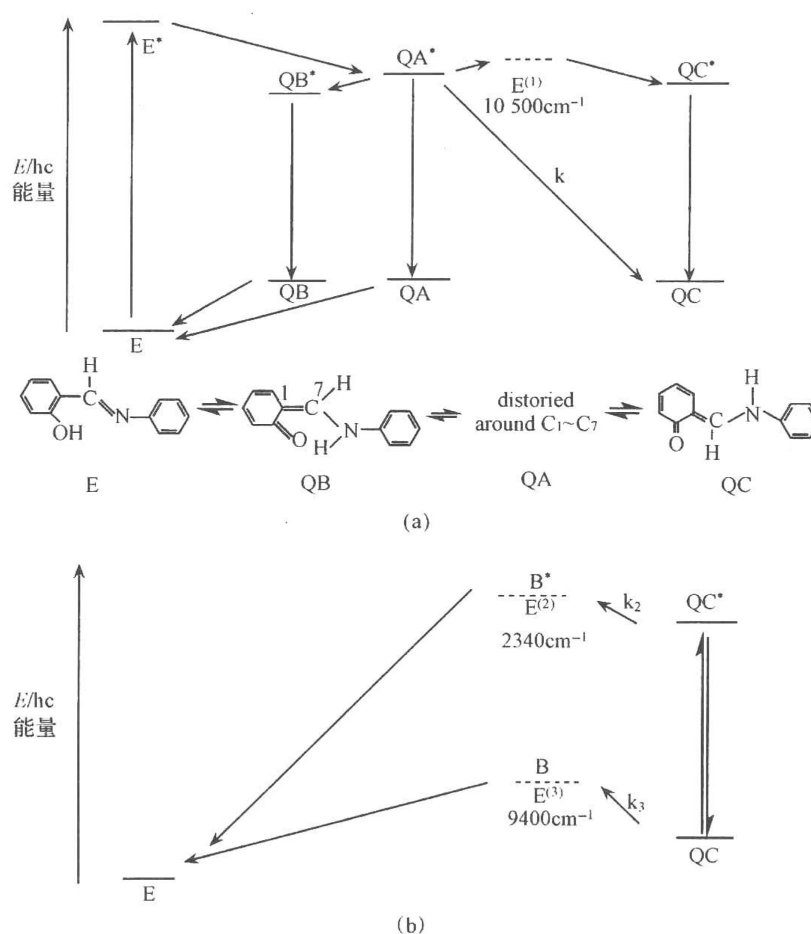
Higelin 等[265]研究了水杨醛缩苯胺在联苄和二苯乙烯晶体基质以及刚性玻璃体中的光致变色反应。结果发现,水杨醛缩苯胺的吸收光谱与发射光谱之间大的 Stokes 位移是由于水杨醛缩苯胺的烯醇式受光激发后虽然质子从氧原子到氮原子的转移已经发生,但其产物仍然处于激发态,从而产生荧光发射。光致变色产物的吸收和发射光谱间不存在 Stokes 位移。他们总结了正反应和逆反应的光化学和热化学途径。其正向光致变色过程见图解 10.49(a)。其中 QA* 被认为是结构处于 QB* 和 QC* 之间的一个扭曲态的中间体,它是质子转移后仍处于激发态的产物,它既可以衰变到 QB* 又可以衰变到 QC*。QB* 和 QC* 都将弛豫到各自的基态。

光致变色产物 QC 既可以通过热化学途径,经过渡态 B 返回烯醇式(E),也可以通过光($h\nu'$)激发,经过渡态 B* 返回基态产物 E。由图解 10.49(b)可见,逆变色过程其基态反应的活化能(E^3)大约是激发态反应活化能(E^2)的 4 倍多。由图解 10.49 可见,水杨醛缩苯胺的正光致变色过程和逆光致变色反应的中间体是完全不同的。

从以上研究结果可以看出,由于所用仪器设备的限制和实验条件不同,会导致实验结果和结论的差异。但以下几点是明确的:① 光致变色产物和热致变色产物的结构不同;② 光致变色过程不但涉及激发态质子转移而且涉及分子骨架的变化;③ 荧光态既不是烯醇式的激发单重态也不是光致变色最终产物的激发单重态;④ 在光致变色反应过程中有一个激发态中间体,他是荧光态和光致变色最终产物的共同前体。

4. 光致变色产物和热致变色产物的结构

许多研究工作证明,Cohen 提出的席夫碱的光致变色机制,即激发态质子转移反应机制是合理的。但是光致变色和热致变色产物的结构一直是人们争论的话题。Cohen 等认为热致变色产物具有顺-酮式(*cis*-keto)结构,光致变色产物则是反-酮式(*trans*-keto)。但

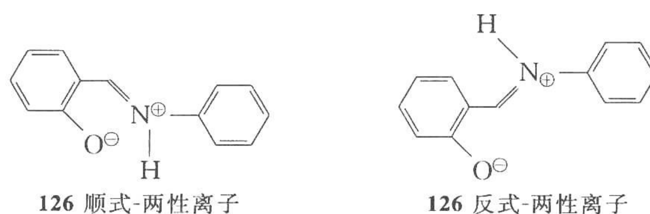


图解 10.49　水杨醛缩苯胺的正光致变色和光产物的逆光致变色机制

(a) 正光致变色过程；(b) 逆光致变色过程

是，后来的研究认为，光致变色产物在不同介质中可能有不同的结构。

俄罗斯研究者最先指出，把光致变色和热致变色产物设想为酮式(keto)结构有一定的局限性[266,267]。他们提出，席夫碱的光致变色和热致变色产物也可以为两性离子结构(zwitterion)。



126 顺式-两性离子　　　　**126** 反式-两性离子

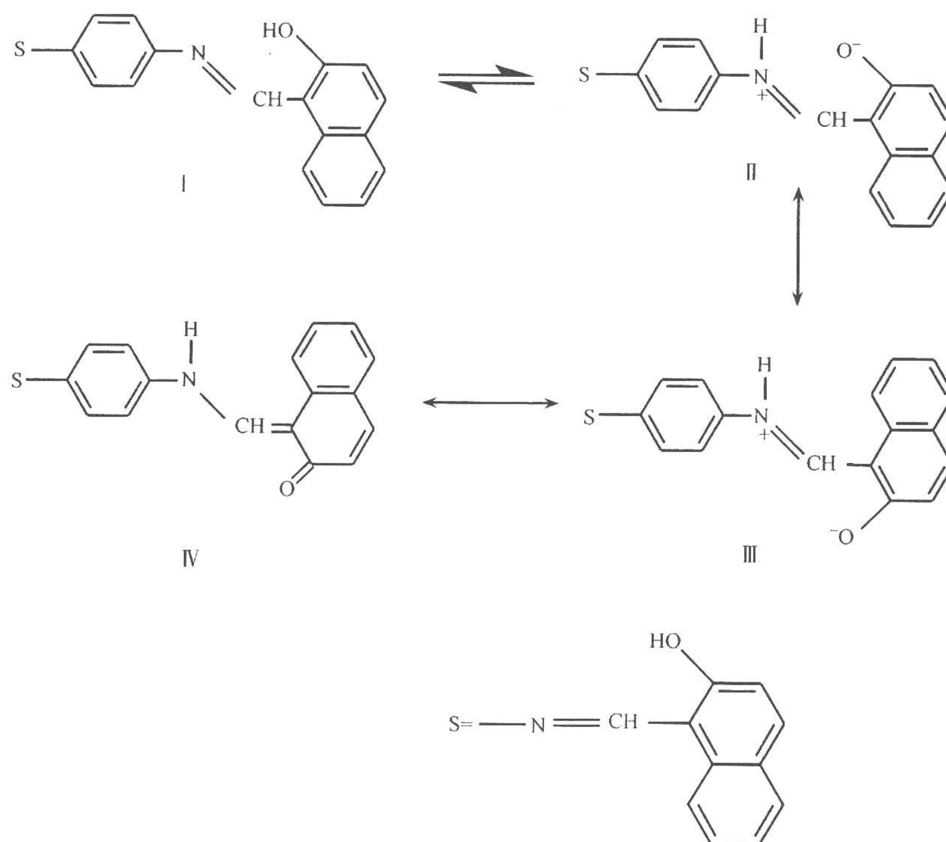
Nakagaki 等[263]用时间分辨傅里叶变换红外光谱对水杨醛缩苯胺的研究表明，光致变色反应产物为酮胺(keto-amine)结构，也就是 Cohen 所指出的 *trans*-keto。后来 Lewis 等[44]对 Nakagaki 的红外光谱结构提出了不同的解释，重新归属了个各共价键的红外振动频率，认为光致变色产物是一个两性离子。

Ledbetter[268]使用红外光谱研究了席夫碱在溶剂中的存在形式，结论是两性离子的存在与否是由溶剂的极性决定的。Selisker[269]指出光致变色席夫碱在质子型溶剂中的存在形式具有特殊性。最近，Yuzawa[270]利用纳秒时间分辨红外光谱研究了水杨醛缩苯胺

在乙腈中的光诱导瞬态过程，认为瞬态物种具有一种在酮式和两性离子之间的杂化结构。所以，介质的性质对席夫碱的热致变色和光致变色产物的结构是有影响的。在晶体和非极性溶剂中两性离子的基态是不稳定的，产物趋向于酮式结构；而在极性溶剂，尤其是质子型溶剂中，产物趋向于两性离子结构。

另外，从信息存储的应用的观点出发，Andes 等[271]对晶体水杨醛缩苯胺的光致变色性质进行了研究。他们认为，一般情况下，席夫碱的光致变色过程很少发生副反应，除非有不纯物质存在。水杨醛的晶体衍生物显示非常好的抗疲劳性能，用紫外和可见光可使其在黄色和红色之间循环超过 50 000 次以上。

最近，明阳福等[272]深入研究了双席夫碱 **133c**（Ⅰ）的瞬态吸收光谱和荧光光谱。实验表明，光致变色过程只涉及一个席夫碱基。光产物中包括反-顺两性离子Ⅱ，反-反两性离子Ⅲ和反-醌构型Ⅳ。衰减过程分别符合一级反应动力学公式，在环己烷中其半衰期分别为 3.00、6.45 和 33.2μs。研究了溶剂极性对荧光光谱的影响。无论在极性还是非极性溶剂中，其荧光都是来源于质子转移产物两性离子的激发态。因此，在一般光源诱导下的双席夫碱的光物理和光化学行为与单席夫碱是类似的，双席夫碱的一个席夫碱基只能被看做另一个席夫碱基的取代基，在双席夫碱分子中不存在整体贯通的共轭体系。其光致变色过程如图解 10.50 所示。



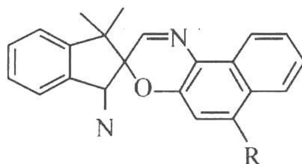
图解 10.50　双希伕碱 **133c** 的光致变色过程

10.1.7　特殊环境中的光致变色

本节将主要讨论光致变色化合物在酸(碱)环境中，聚集状态下以及限域体系中的变色行为。

1. 光致变色化合物的酸致变色及其相关研究

酸致变色(acidichromism)是1997年文献[63]报道的一个新名词。它是为了描述光致变色化合物在酸性介质中出现变色现象而创立的一种新概念。这种变色现象是可逆的,酸致变色化合物仍然具有光致变色性质。现以螺嗯嗪为例予以介绍。



108, R=H; **108a**, R=OCH_3; **108b**, R=OH

1) 螺嗯嗪与盐酸形成的变色产物的吸收光谱

樊美公等[61,62,64]发现,当往螺嗯嗪的异丙醇溶液中加入盐酸后,溶液的颜色逐渐变黄,在400～500nm波长范围内出现一个新的吸收带,他们认为这是由于螺嗯嗪(SP)同HCl形成了酸致变色产物,一种螺嗯嗪同HCl形成的络合物,如图解10.51所示,其最大吸收光谱波长见表10.28。

表10.28 螺嗯嗪酸致变色产物的最大吸收波长

络合物	λ_{max}/nm
108	436
108a	460
108b	490



SP＋HCl ——→ SP·HCl

图解10.51 螺嗯嗪酸致变色产物的生成

以浓度为$1\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$的**108**为例,在该溶液中逐步加入浓盐酸,436nm为最大吸收的光谱随pH的减低而增加,结果如图10.13所示。

由图10.14可见,当**108**:HCl≤1时,紫外与可见吸收光谱存在一个等光密度点,而**108**:HCl＞1时,吸收光谱则开始偏离等光密度点,这说明在氢离子浓度较低时,酸致变色反应是单纯的。当氢离子过量时则会出现较复杂的反应。

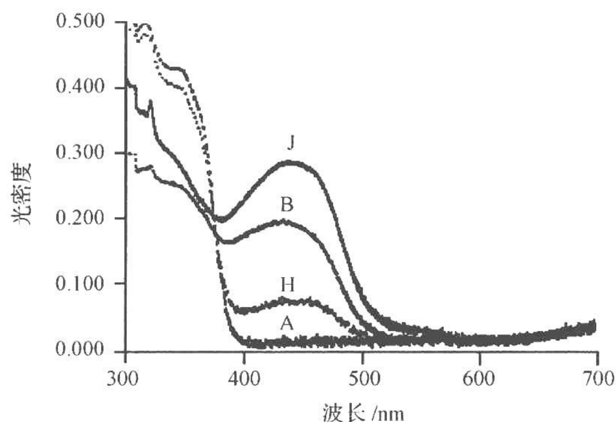


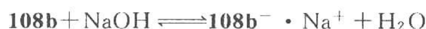
图10.14 **108**的异丙醇溶液随pH变化而变化的吸收光谱

A. pH＝7,在可见区无吸收;
H. pH＝6;B. pH＝4;J. pH＝3

当在酸性溶液中加入氢氧化钠时,则436nm的吸收峰减低,至全部消失。

就**108b**而言,由于分子中引入一个羟基,研究结果发现,该化合物不仅遇酸发生变色而且遇碱也有变色现象产生,见图10.15。

当有过量的NaOH加入时,其最大吸收波长和光谱形状都没有发生变化,这说明当**108b**和NaOH浓度相同时,并不能全部形成酸致变色化合物而仍然处在平衡中,如图解10.52所示。



108b＋NaOH ⇌ **108b**$^-$·Na^+＋H_2O

图解10.52 **108b**在碱性溶液中的酸致变色

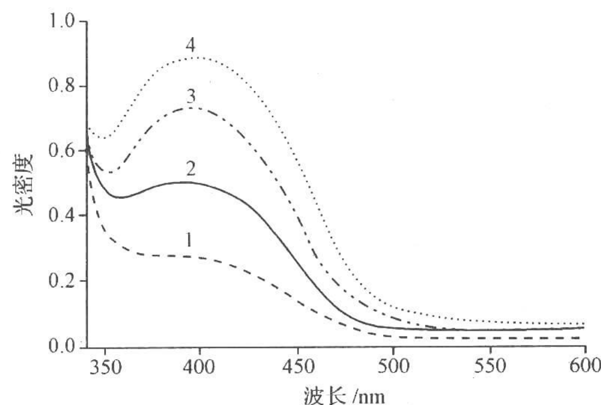


图 10.15 在 **108b** 的异丙醇溶液中随 NaOH 浓度改变而变化的吸收光谱
曲线 1、2、3、和 4 代表 **108b** 与 NaOH 的比值分别为 3.0、1.5、1.0 和 0.6

在碱性条件下，酸致变色产物（**108b**$^-$ · Na^+）的最大吸收波长为 404nm，不同于 **108b** 在酸性条件下的酸致变色产物（λ_{max}=490nm）。

2）酸致变色产物的光致变色

当 **108** · HCl 用中压汞灯照射时其颜色由黄色变为红色（C），光照后的吸收光谱见图 10.16。

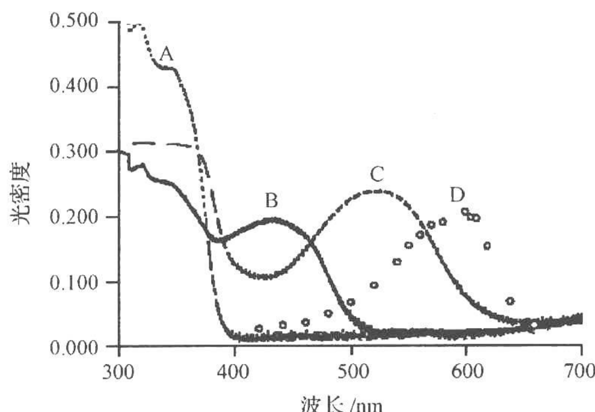
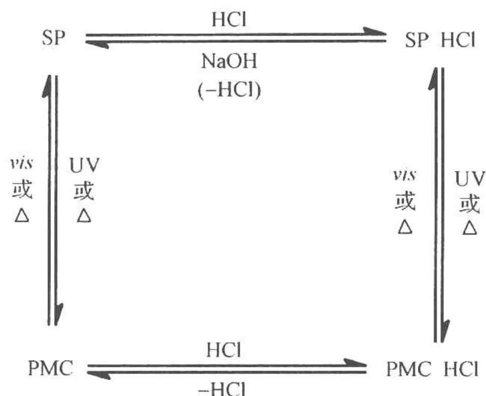


图 10.16 **108** 及其相关产物的吸收光谱
A. **108**；B. **108** · HCl；C. **108**-PMC · HCl；D. **108**-PMC

酸致变色产物的光致变色产物在暗中可自动恢复到起始状态，在室温下其寿命为 115s。消色过程符合一级反应动力学规律。

3）螺噁嗪的酸致变色，光致变色与热致变色

在中性溶液中螺噁嗪（SP）与其成色体（PMC）之间存在一个热平衡，或者说 SP 和 PMC 都具有热致变色性。有关 SP 和 PMC 的光致变色性质在本章 10.5 节中已做了详细的讨论。螺噁嗪的酸致变色，光致变色和热致变色之间的关系可用图解 10.53 表示。

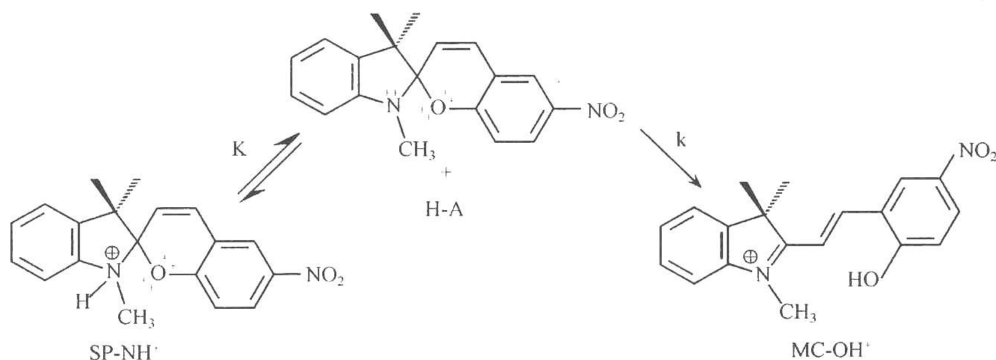


图解 10.53 螺噁嗪的酸致变色、光致变色和热致变色之间的关系

SP 与 PMC 相比，后者的极性比前者大的多，因此与 HCl 的作用要快的多。SP 的酸性溶液在 SP・HCl 形成之前先用 365nm 的光照射，则首先形成最大吸收为 526nm 的红色光致变色化合物的酸致变色产物(PMC・HCl)。这是因为 SP 至 PMC 的单分子反应很快，在 20ps 之内已经完成，然后是双分子反应，PMC 与 HCl 形成络合物 PMC・HCl。停止光照后，PMC・HCl 很快变为最大吸收为 436nm 的黄色酸致变色产物，SP・HCl。

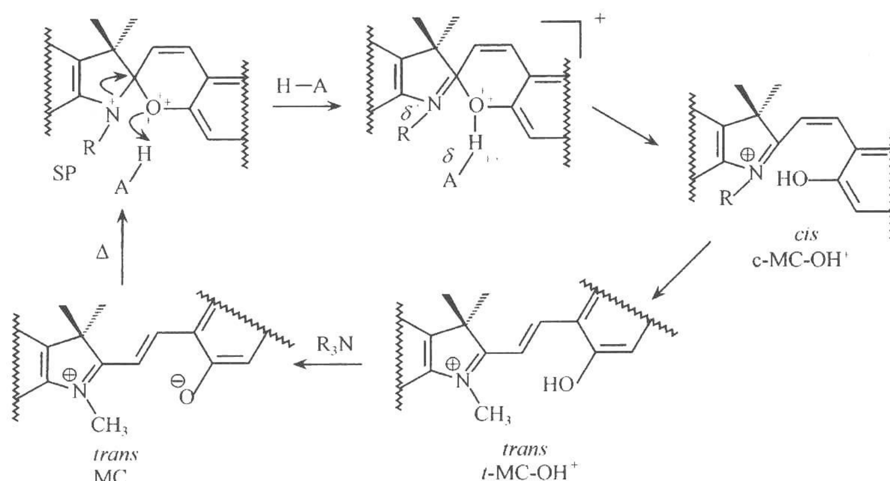
4) 螺吡喃的酸致变色，光致变色与热致变色

最近 Wojtyk 等[273]深入研究了螺吡喃 **105** 的酸致变色机制。为讨论方便起见，将 **105** 以 SP 代表。当 SP 遇酸(H-A)可能有两种作用方式。一是与吲哚啉环中的氮原子结合，形成 $SP\text{-}NH^+$；另一个可能是与吡喃环中的氧原子结合，导致开环形成 $MC\text{-}OH^+$。如图解 10.54 所示。由于在室温下 $MC\text{-}OH^+$ 是稳定的，所以反应的主要产物应当是 $MC\text{-}OH^+$。



图解 10.54 SP 与 H-A 的可能反应

螺吡喃(SP)的酸致变色机制见图解 10.55。SP 与 H-A 互相作用，经过一个过渡态，首先形成顺式开环体，$c\text{-}MC\text{-}OH^+$；进一步转变为更加稳定的反式开环体，$t\text{-}MC\text{-}OH^+$。当螺吡喃开环体的酸致变色产物遇到碱，则转化为正常的开环体，反式 MC，在避光条件下关环形成 SP。



图解 10.55 SP 的酸致变色机制

螺吡喃与螺噁嗪的酸致变色的不同在于螺噁嗪的在避光条件下，它与酸形成的产物

是稳定的。螺吡喃的酸致变色产物在避光条件下是不稳定的，在普通分光光度计上测不到吸收，只能得到开环体的酸致变色产物的吸收光谱。如图 10.17 所示。

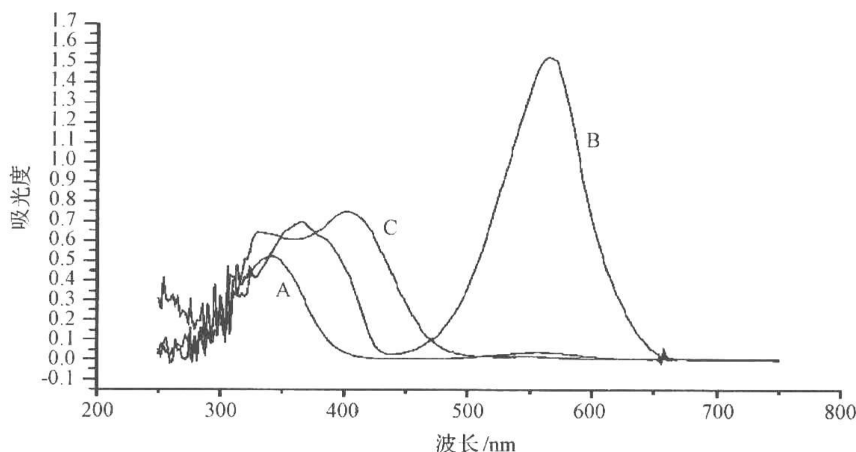
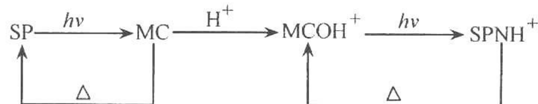


图 10.17 化合物 **105**，开环体（MC）及其酸致变色产物（$MC-OH^+$）的吸收光谱
A，SP 的吸收曲线；B，MC 的吸收曲线；C，*t*-$MC-OH^+$ 的吸收曲线

螺吡喃的光致变色、酸致变色与热致变色之间的关系如图解 10.56 所示。



图解 10.56 螺吡喃的光致变色、酸致变色与热致变色

螺吡喃的光致变色在本章第 10.1.5 节第一小节中详细讨论过。开环体 MC 遇酸则形成开环体的酸致变色产物 $MC-OH^+$。有趣的是该酸致变色产物遇光则形成 SP 的酸致变色产物，$SP-NH^+$；但是，$SP-NH^+$ 在避光条件下，热开环返回 $MC-OH^+$。

2. 聚集状态下的光致变色

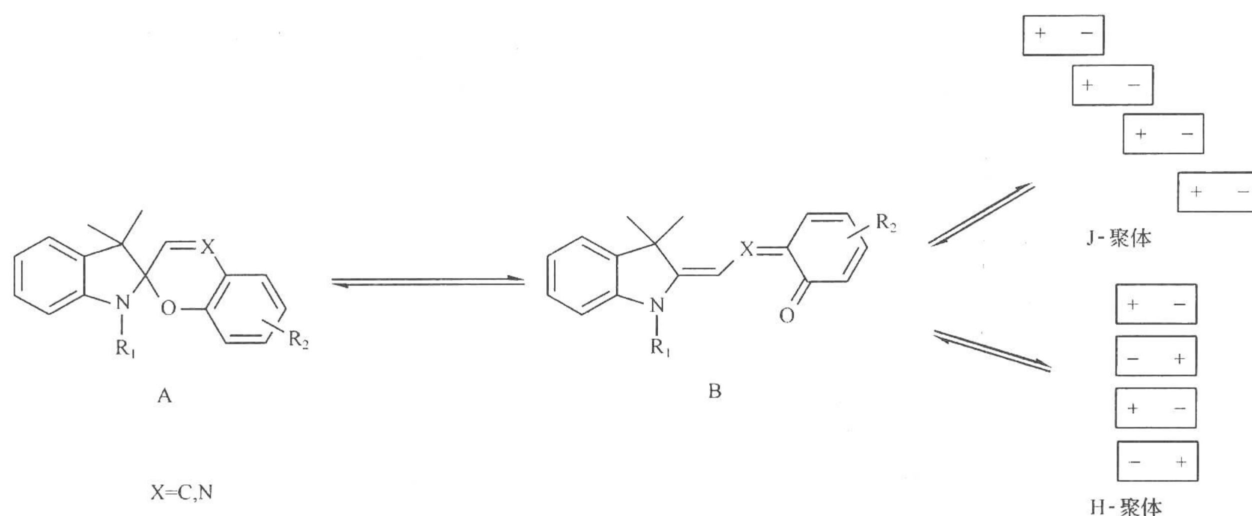
近 20 年来，分子的聚集现象及其物理化学新性质的研究引起了国内外众多科学家和工程技术专家的广泛兴趣。在光致变色领域中研究最多的是螺环化合物。

1）螺吡喃和螺噁嗪的光诱导聚集模型

当螺吡喃和螺噁嗪光照开环后，它们的光致变色产物的偶极距和分子结构的平面性有了很大程度的提高[274]，导致其开环后的部花菁染料很容易发生聚集，即光诱导聚集（light-induced aggregation）。当分子的偶极以平行（头对头）的方式排列时形成 J-聚体，而当分子的偶极以反平行（头对尾）的方式排列时形成 H-聚体[275]。相对于单分子而言，J-聚体的紫外可见吸收光谱会发生红移，而 H-聚体则蓝移。如图解 10.57 所示。

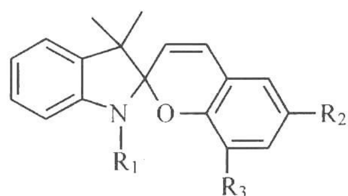
2）螺吡喃的光诱导聚集

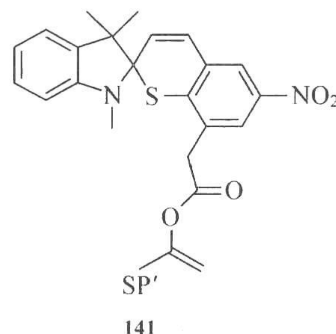
第一次报道螺吡喃在溶液中光诱导聚集现象的是 Krongauz[276~280]。本节所涉及的



图解 10.57 螺吡喃和螺嗯嗪的光致变色产物的聚集模型

螺吡喃类化合物 **105**、**128～135** 的结构如下。





#	R_1	R_2	R_3
105	CH_3	NO_2	H
134	CH_3	NO_2	NO_2
135	$C(CH_3)\ CH_2CO(CH_2)_2$	NO_2	H
136	$C_{16}H_{33}$	NO_2	H
137	$C_{18}H_{37}$	NO_2	$C_{21}H_{43}OCOCH_2$
138	$C_{18}H_{37}$	NO_2	$C_2H_5OCH_2$
139	$C_{18}H_{37}$	NO_2	CH_3O
140	$C_{18}H_{37}$	NO_2	H

化合物 **105** 和 **134** 的脂肪烃溶液经紫外光照(＜30s)后形成类晶状小球(直径在 100～400nm)。进一步研究发现延长紫外光照时间(＞30min)能使聚集体进一步生长。

而聚集体的形貌和大小则取决于溶剂。如在环己烷，庚烷，四氯化碳中，生成大量的小晶体(≤10μm)，而在苯，甲苯中则观察到片装结构(0.2～0.4mm)，更大的树枝状结构(0.5～0.6mm)形成于二乙醚，和二叔丁基醚中。在 1,4-二氧六环，氯苯或者极性更大的甲醇，丙酮中则没有观察到聚集体的形成[281]。

Sato 等[282]研究了 **105** 开环体在环己烷中的紫外可见吸收光谱，观察到 3 个吸收峰，580、620 和 700nm(肩峰)，Sato 把它们分别归属为单体、二聚体(AB)和 J-聚体(A_nB)。而 Lenoble 等[283]在己烷中研究 **105** 时发现 370、430、570 和 630 nm(肩峰)几个吸收带，并且发现在 430nm 处的峰随着时间的延长逐渐消失的同时，其余 3 个峰的强度是逐渐增加的。他们把 430nm 处的峰归属为单体的顺式开环体，而 570、630nm 处的峰则分别为

反式开环体的单体和二聚体(AB)。

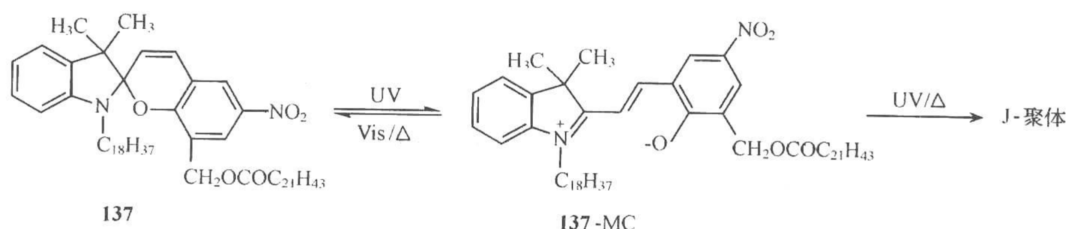
William 等[284]通过时间分辨光谱研究了 **136**(闭环体以 A 代表,开环体以 B 代表)在甲基环己烷中的光诱导聚集过程。分子 A 与 A 的三重态$^3A^*$作用形成二聚体的基态产物 AB(λ_{max}=530nm),AB 可以进一步聚集成电荷转移复合物 A_nB 或者$(A_mB)_n$(m,n=2,3),其最大吸收波长 λ_{max}=600nm。长时间光照形成的大颗粒聚集体是由 A_nB 构成的晶核和外表无定型的壳组成。

Kalisky 等[285]也研究了 136 在光照下形成 J-聚体的过程。发现有两个物种在以不同的速度生长。他们把在 λ_{max}=550nm 处快速生长的物种归属为 AB,而把吸收在 λ_{max}=660nm 处速度慢的物种归属为$(A_2B)_n$。他们进一步把 **136** 和甲基丙烯酸甲酯共聚合后测定了纳秒瞬态吸收,也在 560～680nm 处发现有一个不断红移的峰,他们把其归属为$(AB)_n$,或者 $(A_mB)_n$(n=2,3)[286]。

上述光诱导产生的聚集体是开环体和闭环体的混合物。Uznanski[287]报道了 105 光照后产生的纯开环体的聚集。**105** 的己烷溶液滴在玻璃片上,在低强度的紫外光照射下会沉淀出开环体的聚集小球。他们称之为自发聚集(spontaneous aggregate,SA)。在有开环体聚集小球的基础上再在紫外光照下涂 **104** 的己烷溶液,结果发现小球变为块状结构。他们称此为 J-聚体。硝基可以作为质子受体形成分子间氢键,使此聚集体非常稳定。

Hirano 等[288]合成了苯并噻吩螺吡喃(141,SP′)。发现其甲醇溶液在室温下紫外光照 3h,沉淀出针状的深蓝色晶体。单晶显示为纯的两性离子结构开环体。此晶体非常稳定,可见光不能使之褪色。当溶于有机溶剂时,立即褪色变成闭环体。当溶剂换成己烷时,得到的是闭环体和开环体的混合物,核磁显示接近 1∶1 的比例。这和 Krongauz 的结果是一致的。

双碳链螺吡喃 **137** 的光诱导聚集已被 Taguchi 等[289]进行了研究。其结构与反应如图解 10.58 所示。其开环体,**137**-MC 在紫外光照射下或室温放置则形成 J-聚集体,如图 10.18 所示。



图解 10.58 化合物 **137** 的光诱导聚集

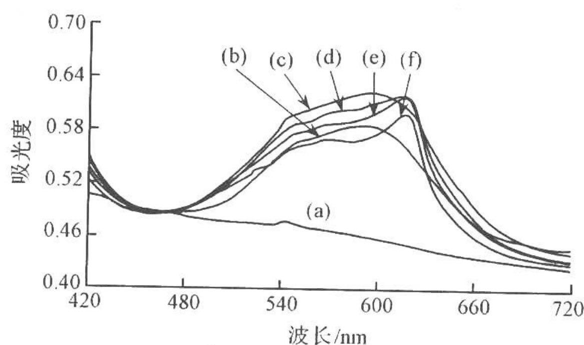


图 10.18 化合物 **137** 紫外光照射下的开环体及其聚集过程的的吸收光谱

(a)光照前;(b)～(f)光照后;(b)1 min;(c)10 min;(d)30min;(e)60min;(f)180min

3）螺吡喃在LB膜里的聚集

最早报道螺吡喃在LB膜里光诱导聚集[290,291]是在1985年。带有长链的**136**和**137**分别与十八烷烃以1∶2的比例混合后制成单分子膜。在温度T＞35℃时紫外光照后吸收光谱上出现一个尖锐的峰，即典型的J-聚体。与单体相比，开环体的寿命延长了10^4倍。

Miyata[292]研究了含有疏水脂肪链**138**在空气-水界面和LB膜的聚集情况。紫外光照后，在水的表面形成J-聚体（λ_{max}＝655nm），而在LB膜里不但形成J-和H-聚体（λ_{max}＝495nm），还有一个介于J-和H-之间的中间态，I-聚体（λ_{max}＝575nm）。这跟基底的表面处理有关系，当表面用三甲基氯硅烷处理时形成的是H-聚体，而当表面预先铺层花生四烯酸时则是I-聚体占优势。

分子结构对形成聚集体的类型也有影响。8位上有甲氧基的**139**无论是在水表面的单分子层还是在LB膜里，都是形成J-聚体。当把甲氧基换为羟基时，在水表面没有观察到聚集体的形成，而在LB膜里则形成H聚体[293,294]。当把**139**中的长链换成短的甲基或庚基时，无论是在暗处还是紫外光照都没有发现聚集[295]。

表面压力也对聚集体的类型有影响。表面压力为5mN·m^{-1}时，紫外光照化合物**138**后，在λ_{max}＝555nm出现一新峰，当把表面压力加大到10mN·m^{-1}时，吸收光谱明显改变了，在λ_{max}＝655nm出现一很窄的峰，即典型的J-聚体。而对于化合物**140**只有当表面压力达到一定值时（10～25 mN·m^{-1}），在水表面的单分子才能聚集[296]。

Ando等[297]研究了化合物**139**与水杨酸的混合物形成的LB膜在没有紫外光照或者加热的情况下也会出现J-聚体。聚集体的形成效率与螺吡喃和水杨酸的比例有关，1∶1时效率最大。高的pH也会也会促进J-聚体的形成。

Pepe等[298]对**139**和**140**的光诱导聚集过程进行了分子模拟。结果发现螺吡喃分子在光照时聚集的结合能很低。并且形成J-聚体的结合能（$E_J^{139}=-9.4$kcal·mol^{-1}，$E_J^{140}=-4.45$kcal·mol^{-1}）要高于H-聚体（$E_H^{139}=-3.4$kcal·mol^{-1}，$E_H^{140}=-3.1$kcal·mol^{-1}）。

4）螺吡喃在聚合物或高分子组成的双分子层里的聚集

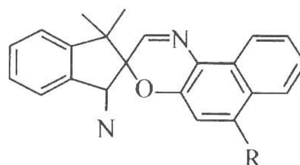
Williams等[299]把**140**和甲基丙烯酸共聚合后也观察到了光诱导聚集现象，发现其聚集过程以及最终产物都是和在溶液中一样的。

Seki等[300]把螺吡喃**137**放在铵盐组成的双分子层里，紫外光照得到了非常稳定的J-聚体。长时间超声也不能将其破坏。在双分子膜里的单分子开环体可褪色为闭环体，并且此循环可持续好几次。而J-聚体的褪色速率则相对要慢得多。Matsumoto等[301]也研究了**137**在双分子层里的聚集情况，指出生成J-聚体的标准是双层域和分子成核位置的流动性足够大。

双分子膜里的流动性变化会影响单分子的褪色动力学，而J-聚体则不受影响。原因是反应中活化能的不同，单分子褪色反应的E_a为17.5kcal·mol^{-1}（相变温度45℃以上），32.1kcal·mol^{-1}（相变温度45℃以下），而J-聚体的则为102kcal·mol^{-1}。正是由于活化能的不同导致了不同的褪色速率。在60℃时，PMC的J-聚体的褪色速率$k=1.5\times10^{-4}s^{-1}$，而单体的则为$k=6.6\times10^{-2}s^{-1}$，后者比前者约慢440倍。在25℃时，速率则相差高达3.7×10^8倍，k(monomer)$=5.5\times10^4\ s^{-1}$，k(J)$=1.5\times10^{-12}s^{-1}$。

5）螺嗯嗪的光诱导聚集

Favaro等[302]研究了螺嗯嗪**108**吸附在一个固态基底(多层的磷酸锆)上的聚集情况。由于螺嗯嗪是吸附在表面,并且吸附的量远远大于饱和浓度,这就为螺嗯嗪的聚集提供了基础。溶液中紫外光照后,开环体的最大吸收在λ_{max}=610nm左右,在磷酸锆的基底上时峰值则为700nm,这个新峰被归结为J-聚体。



108, R=H; **108a**, R=OCH_3; **108b**, R=OH

Lee等[303]在2003年也报道了螺嗯嗪**108**在低温溶液中的聚集现象。在甲基环己烷和萘的混合溶液随着温度变化的聚集情况。在200K时,开环体的吸收在610nm,578nm(肩峰),但是当温度降到小于等于150K时,610nm处的峰红移到625nm,即形成了J-聚体。

带有给电子集团的胺基的螺嗯嗪(**142**,**143**)开环体为两性离子结构,理论上为分子聚集提供了有利条件,事实证明紫外光照后确实形成了J-聚集[304]。把**143**中的取代基扩展为含有5个氧的冠醚**144**也有光诱导聚集的现象[305]。

总之,螺吡喃和螺嗯嗪的光诱导聚集体与单分子成色体的物理化学性质有很大不同。光诱导聚集的效率与分子的结构,分子的微环境等有关。光诱导聚集体与单体相比较不仅稳定得多,而且出现了新的性质,如光学非线性特征等,为设计新的光电材料提供了一种思路。

3. 限域体系中的光致变色

本节将主要讨论光致变色分子作为客体与主体掺杂或形成复合物之后的物理化学性质。主体部分主要有:有机聚合物(polymer),有机改性硅烷(ormosil),无机硅酸盐以及环糊精等。客体分子主要包括偶氮苯,螺吡喃和螺嗯嗪,二芳基乙烯类,席夫碱等。光致变色分子对环境非常敏感。主体的结构(形状,尺寸),极性及刚性等对变色的性质如正光致变色和逆光致变色,光异构化量子产率,成色和消色速率等都会产生显著的影响,甚至出现一般条件下在溶液体系中所观察不到的现象,比如对瞬态物种的稳定化等。客体分子的结构变化也会导致主体的物理化学性质的改变,光致变色的液晶高分子体系就是一个典型的例子。

1）沸石空腔中的光致变色

Hashimoto[306]对用沸石作为反应器进行了全面综述。沸石种类很多,典型的结构如图10.19所示。根据沸石的组成,沸石中具有酸碱点位,如图10.20所示。

沸石等超分子体系的空间限域,往往会出现一些平常条件所不会发生的有趣现象。利用这一点人们将其用于研究光谱性质特别是短寿命物种,控制化学反应(如手性合成等)以期望更高效地获得目标产物。反应往往根据分子相对于沸石内孔径的大小,可采取离子交换、浸泡或运载输入(ship-in-a-bottle)合成法将变色分子置于沸石内部[307~309]。

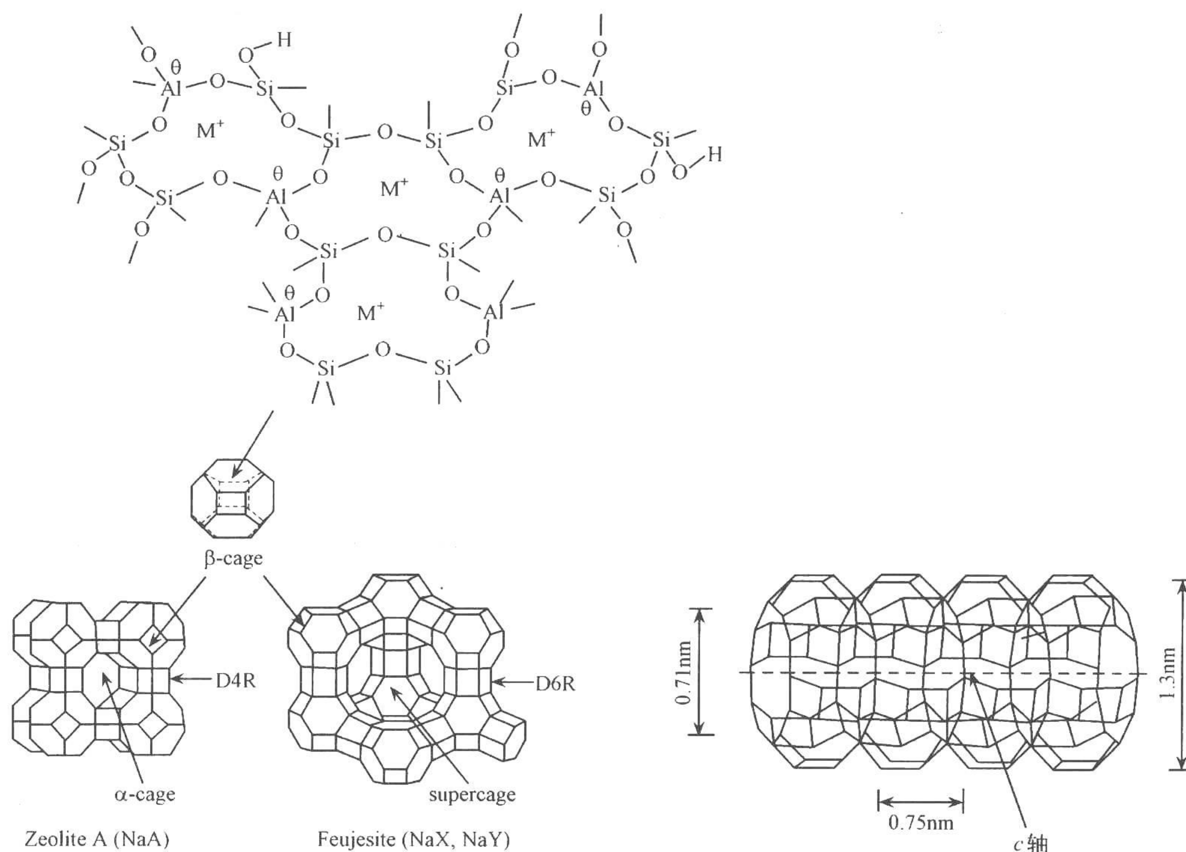


图 10.19　沸石结构示意图

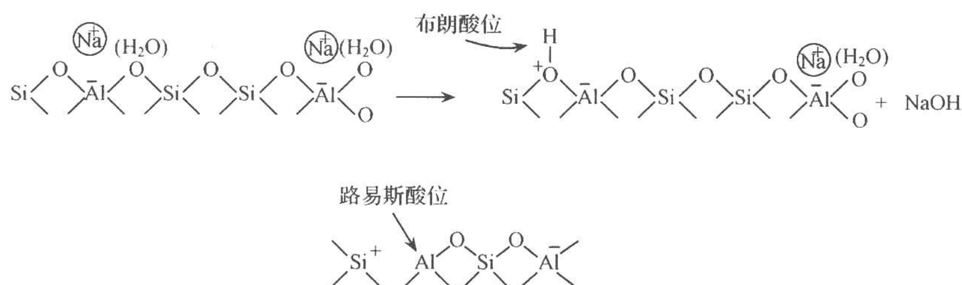
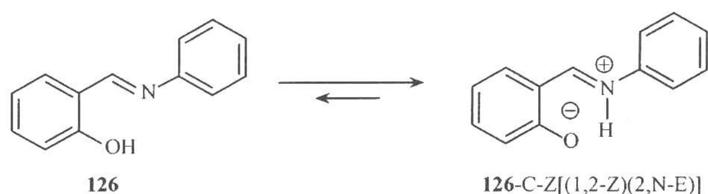


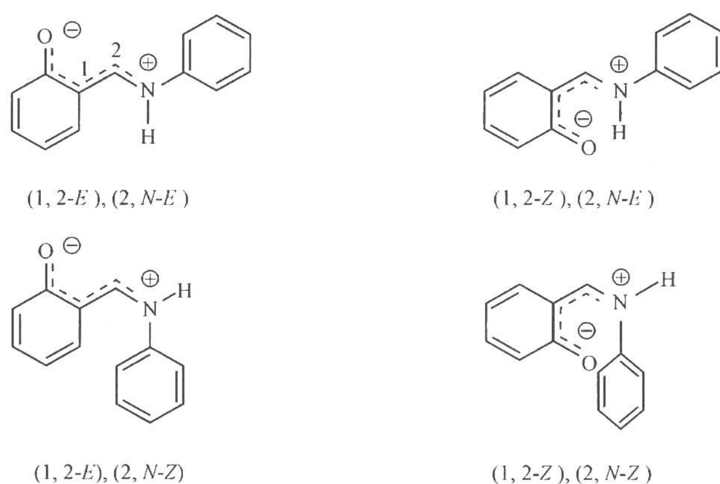
图 10.20　沸石中的酸碱位点

(1) 沸石中水杨醛缩苯胺的变色研究。文献报道沸石的极性与多氟代醇类相近[310]，水杨醛缩苯胺类分子在这两种介质中均为两性离子形式为主。Garcia 等[308]发现，NaY 沸石对变色性质有全新的影响。他们通过浸泡，将水杨醛缩苯胺类分子吸附到 NaY 沸石中。原本室温下在溶液不显示光致变色性质的水杨醛缩苯胺类分子成色体非常稳定，数周后没发现退色，如图解 10.59 所示。但用 400nm 光激发后，用稳态吸收就检测到了平常需要时间分辨技术才能观测到的物种，其吸收位于 500～600nm。这是 **127**-C-Z 绕 C—C 键 C—N 键光诱导旋转之后的异构体(图解 10.60)。可见沸石能稳定不易捕捉到的极性很高的物种，这是水杨醛缩苯胺分子在溶液体系中无法测到的光致变色性质，这应归功于沸石的限域效应。

(2) 沸石中螺吡喃的变色行。一些螺吡喃分子[308]出现了逆光致变色现象。这是 NaY 沸石的极性位点使平衡向开环体(MC)方向移动的结果。关于变色分子在不同种类的沸石中的性质变化也有报道[309]。螺吡喃 **128** 被包到 NaY、HY、DAY 及洞口较大的



图解 10.59 NaY 沸石中水杨醛缩苯胺的变色产物，两性离子结构



图解 10.60 NaY 沸石中水杨醛缩苯胺的两性离子的 4 种光致异构体

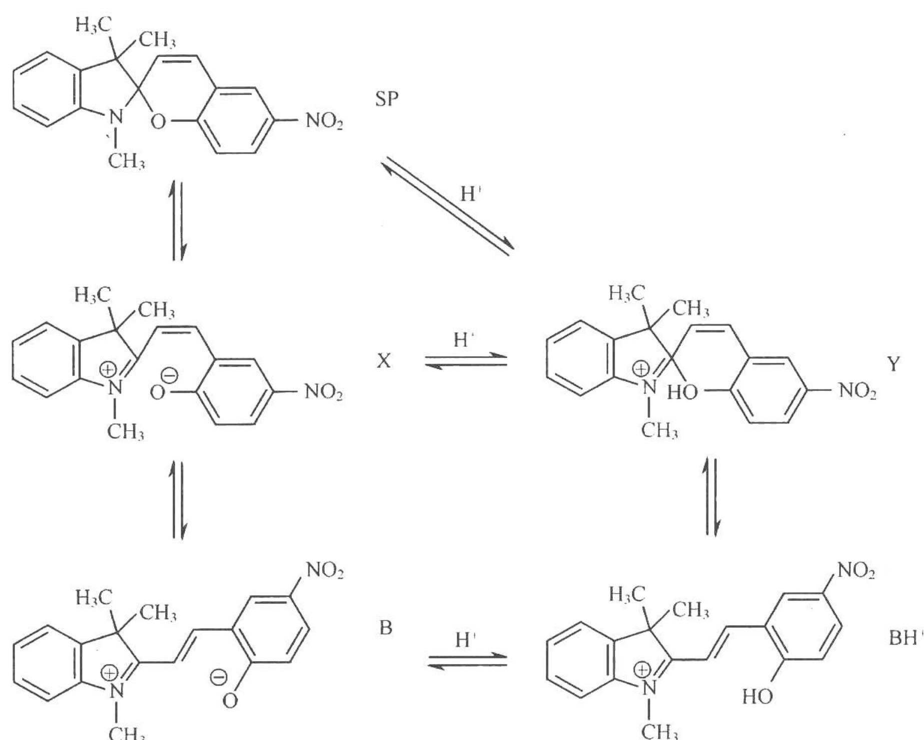
Si-MCM-41 沸石中，对 MC 的各种异构体作了归属。发现与 SiO_2 或 Al_2O_3 相比，在 HY、DAY 型沸石中，从 *cis*-**128**MC 到更稳定的 *trans*-**128**MC 的热过程极其缓慢，这应是空间限制导致旋转势垒增加所致。由于异构体的极性不同，因而沸石的酸度不同所吸附的螺吡喃开环异构体的相对比例也不同。几种沸石的酸度顺序为 NaY<DAY<HY。NaY 中 **128**(SP)及其质子化反式开环体 BH^+ 占主体，DAY 中主要是 BH^+，而在 HY 中 BH^+ 及质子化顺式开环体 Y 是主要的。**128** 及其开环异构体之间的互相转化见图解 10.61。

2）蒙脱土等层状硅酸盐夹层中的光致变色

蒙脱土(montmorillonite)型层状硅酸盐。晶片层间存在弱的范德华力键合或静电作用，各层间容易解离，有时会相互滑动。蒙脱土层间距大约 1nm，其二维片层空间可由于外界分子的侵入而膨胀。由于层状硅酸盐(蒙脱土)的可膨胀二维层状结构、层间电场与阳离子的静电作用以及和有机链间次价键力(氢键、偶极及色散力等)的协同效应，可使功能分子插入层间。

Takagi 等[311]研究螺吡喃衍生物(6-硝基-8-甲基吡啶基-1，3，3-三甲基-螺-[2*H*-1-苯并吡喃-2，2′-吲哚])**144** 在层状硅酸盐中插层形成复合物的纳米胶体，发现与均相环境如硅胶中单一的一级动力学呈色反应不同，蒙脱土插层中 **144** 的呈色反应为两个一级动力学反应的加合。这表明在 **144** 插层的蒙脱土复合物中至少存在两种极性环境。而若 **140** 与溴化十六烷基三甲基季铵盐(CTAB)共同插层时，**144** 呈现单一的一级动力学光致变色反应。这是由于插入蒙脱土片层之间的 CTAB 的烷基链与 **144** 之间均一的非极性相互作用所致。

Seki 等[312]研究了螺吡喃插层于溴化二十八烷基二甲基季铵盐有机化的蒙脱土片层



图解 10.61 **105** 和 **105**-MC 及其质子化异构体之间的互相转化

的复合物，这是一种高度有序的多层交替排列结构的固体膜。这种优异的成膜性对其在光记录材料方面的应用十分有利。

Ogawa 和 Kuroda 对偶氮苯蒙脱土插层复合物进行了研究[313]。将对胺基偶氮苯 **145** 插层于正十二烷基季铵盐有机化的蒙脱土中，这种插层复合物呈现了逆向光致变色。

二芳基乙烯的蒙脱土插层复合物也开展了研究。鉴于两性偶氮苯掺到蒙脱土中得到的膜虽然透明但易碎，Takagi 等[314]将含阳离子的二芳基乙烯 **146** 嵌到蒙脱土中，然后再分散到明胶中。XRD 显示变色分子保持在蒙脱土中，未流失到凝胶中去。UV-Vis 极化光谱显示了变色分子的定向排列(图 10.21)。但是掺杂后光致变色可逆性变差。作者认为这是由于非光活性的平行式构型的尺寸(约 1nm)与蒙脱土的阴离子间距(0.9nm)匹配，从而陷进蒙脱土内，导致二芳基乙烯的光活性与非光活性两种构型之间的平衡向后者移动之故。二芳基乙烯的光活性与非光活性两种构型之间的平衡以及与光致变色反应之

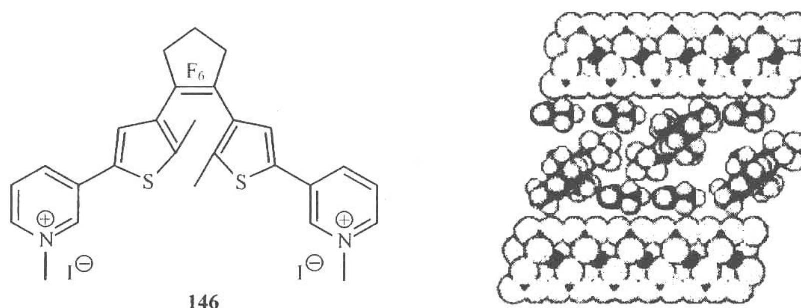


图 10.21 二芳基乙烯 **146** 的结构及其与蒙脱土插层复合物中可能的排列示意图
蒙脱土夹层中除 **146** 之外还包括溶剂分子二甲基甲酰胺小分子

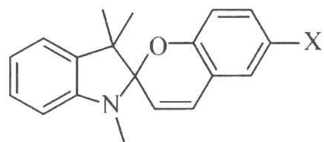
间的关系参见图解 10.64。

磷酸锆(Ⅳ)盐具有的二维无机网状结构可用有机或金属有机修饰。Favaro 等[315]将螺吡喃掺到薄片状分子 $Zr[O_3PCH_2NHCH_2PO_3(CH_2)7CH_3]F \cdot 0.2H_2O$ 介质中,XRD,UV-Vis 及热重显示,螺吡喃只聚集吸附到介质表面。

3) 环糊精中的光致变色性质

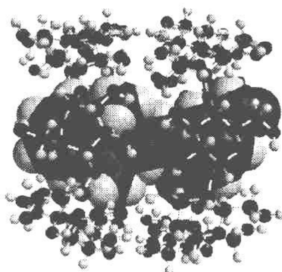
环糊精(CD)根据腔的大小可分 α、β 和 γ 三种类型。环糊精的腔内具有疏水性,而腔外则亲水。环糊精不仅具有包结、增溶和识别功能,而且其纳米腔为研究光谱,动力学以及化学反应等提供了很好的限域环境[316]。将变色分子包裹到环糊精的空腔(pocket)后,往往会有一些有趣的现象发生。

一般情况下,由于异构化所需空间较大,螺吡喃或噁嗪类分子的单晶不具有光致变色性质,而在与环糊精形成的包结化合物晶体中,它们恢复了变色性质[317]。这是由于环糊精的纳米腔为其异构化提供了足够的空间。而醛基取代的螺吡喃开环体(PMC)由于同环糊精形成了氢键,其热褪色非常慢。螺吡喃化合物 **105**、**147** 和 **148** 已被深入研究过[317]。



105, X=NO_2; **147**, X=CN; **148**, X=CHO

对 γ-CD 而言,空腔的窄端直径为 0.75～0.83nm,高度是 0.79nm。螺吡喃的分子大小为 0.65～1.3nm。从而有可能使两个 γ-CD 与一个螺吡喃形成包结化合物。以化合物 **148** 为例,其优化结构 **149** 如下。



149

所形成的包结化合物具有光致变色性质,但其吸收光谱有所红移,如图 10.22 所示。

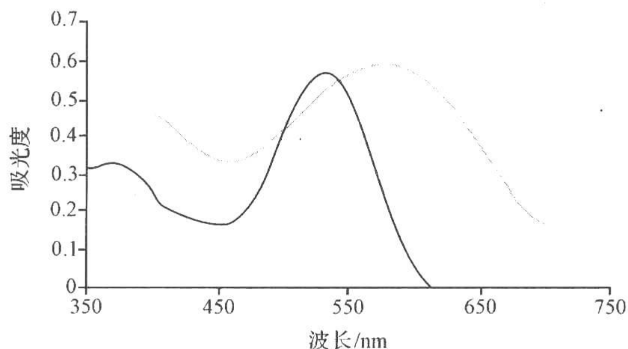
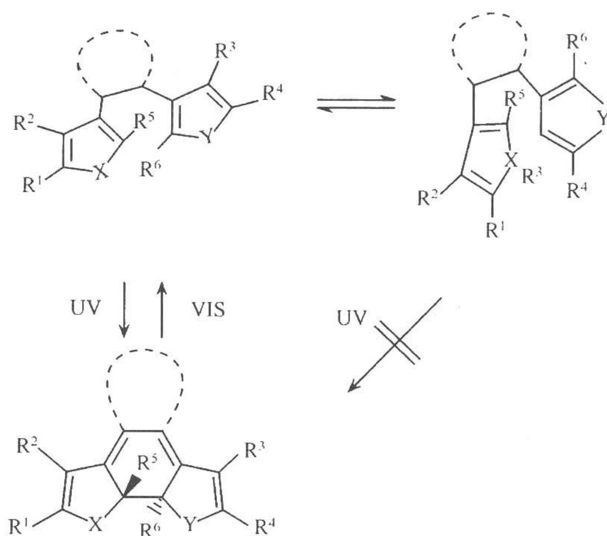


图 10.22 化合物 **148**(黑线)及其包结化合物 **149**(灰线)紫外光照后的吸收光谱

最近姚建年研究组[318]制得了 γ-CD/螺噁嗪 1,3-二氢-1,3,3-三甲基[$2H$-吲哚-2,3′-

[3*H*]-萘酚并[2,1-*b*][1,4]噁嗪]的透明薄膜，热褪色动力学显示是两个一级反应，根据峰位以及圆二色光谱、元素分析以及对照实验等结果，认为没有聚集产生，而是SO分子处于两种微环境造成：73%位于环糊精腔内，褪色较快，$k=6.0\times10^{-2}$，而剩余的27%位于腔外，褪色速率比腔外的约慢一个数量级。这是环糊精内腔的低极性不能稳定开环体所致。

二芳基乙烯类分子的开环体存在两种构型：平行式和反平行式，而只有反平行式才具有光致变色的性质(图解10.62)。环糊精的加入，改变了这两种构型的比例。β-CD使平衡向反平行式方向移动，从而增加了光环化产率；而γ-CD的加入效果相反[319]。显然这是主客体尺寸匹配所致：β-CD的腔相对较小，只有反平行式才可以进去。而γ-CD腔足够大，平行式尺寸才与之匹配，形成稳定的复合物，其示意图见图10.23。



图解10.62　二芳基乙烯的结构与光致变色反应

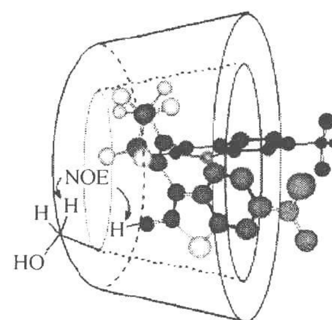


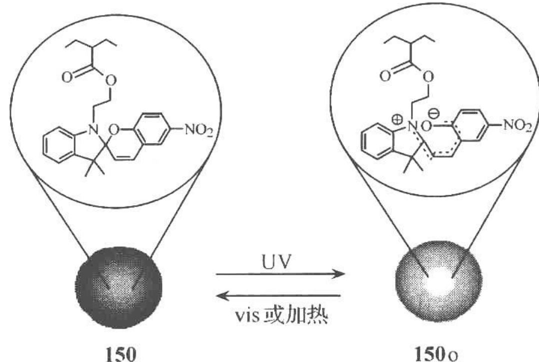
图10.23　γ-环糊精与平行式二芳基乙烯的包结化合物示意图

对于偶氮苯分子由于环糊精的限域效应，阻碍了其顺反异构化反应[320,321]。

4) 特殊高聚物介质中的光致变色

螺吡喃的开环体在大多数情况下没有荧光或荧光量子产率很低。将螺吡喃联结到高分子主链，形成光致变色高聚物**150**。Hurst和Li等[322]将其分散到水溶液中，形成聚合物纳米球，螺吡喃部分处于球的疏水部分(图解10.63)。该纳米球经紫外光照产生的开环体(**150**o)显示很强的荧光，而溶解在甲苯中的非常弱(图10.24)，因而疏水的纳米微环境是荧光增强的关键因素。另外，限域到疏水环境的螺吡喃的光稳定性提高，抗疲劳性增加。光循环实验显示，联结纳晶表面的螺吡喃2000s降解了17%，4000s降解了50%，而连接到纳米球内部的则分别降解5%和25%。

Zhang等[323]将偶氮苯(azo)包裹到嵌段共聚物(聚苯乙烯-b-甲酸酯，micelle)中再与聚电解质(聚二烯丙基二甲基氯化铵，PDDA)靠静电层层自组装起来，结构如图10.25所示。研究发现偶氮苯光异构的速度很快基本相当其稀溶液的结果，其速度与浓度有关。



图解 10.63 **150**nm 球的光致变色示意图

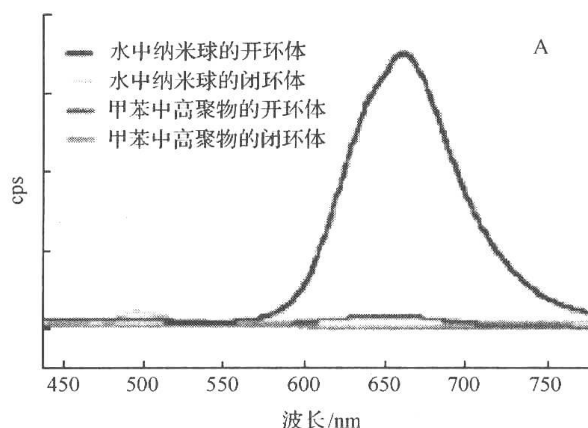


图 10.24 **150**nm 微球的开环体在不同溶剂中的荧光光谱

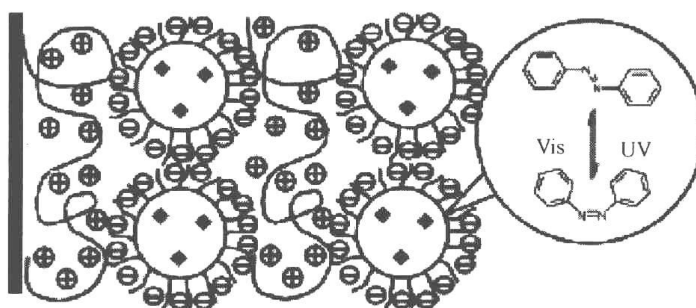


图 10.25 PDDA/Micelle-Azo 多层自组装膜示意图

聚合物基质(polymer matrix)体系的影响。基质的玻璃化转变温度(Tg)、极性、自由体积以及刚性的改变都会影响光致变色分子的性能。光致变色分子可以通过两种途径包裹到聚合物中,掺杂和共价连接。

在这个体系中,涉及最多的是热褪色过程。PMC 在溶液中的热褪色多数为一级动力学[324]。而在固体基质中,其褪色变得比较复杂。一般情况下,高于聚合物玻璃化温度(T_g)时褪色是一级动力学,而低于 T_g 后一般属双或多指数动力学。Aramendia[325] 指出在刚性介质中,每个变色分子处于不同的环境,因而每个分子都以不同的速度褪色,也就是说刚性介质中 PMC 闭环的自由能变呈现高斯分布,故此导致速率也呈这种分布。而随着温度的升高,聚合物自由运动的部分增多,这样环境趋于均一化故而 PMC 呈现单指数衰减。低 T_g 的聚合物分子柔性大黏度小无疑会增加响应速度。利用这一点,Evans 等[326] 采用原位自由基聚合法将变色分子接到较低 T_g 的基质上,如二甲基硅烷聚合物。热褪色极快与乙醇溶液中相当。核奥弗豪泽效应(nuclear Overhauser effect)显示变色分子基本上是被包裹在聚合物缠绕形成的自由空间中,因而避免与硬的部分接触从而能自如地异构化,褪色极快。

有人将光致变色分子掺杂到 PMMA 中,结果发现随着变色分子的浓度的增加,其褪色速率明显下降,而共价联结则几乎没有变化[327]。Marevtsev 等[328] 发现,掺杂在基质中的变色分子服从单指数衰减动力学而键合的变色分子则需要多指数模拟。另一有趣现象也引起了人们的注意,在键合体系中会发生拉链式结晶(zipper crystallization),而掺杂的

没有[329]。所谓拉链式结晶是指共聚物膨胀时螺吡喃开环体侧链包裹到分子层(stack)中,导致螺吡喃侧链挤压并有序排列,这样就形成了高度稳定的结晶态。

Avnir 等[330]和 Sanchez 等[331]研究了介质极性的影响。他们将亲水-疏水平衡概念引入到有机-无机杂化基质中。发现将螺吡喃或螺噁嗪掺杂到二乙氧基二甲基硅烷/氧化锆杂化介质中,改变两种组分的比例,亲水部分越多逆光致变色成分越大。因而比值控制着正常和反常光致变色之间的竞争。而对于杂化的两部分都是疏水成分的体系则呈现正常的光致变色,光密度变化很大(OD 值>1)。由于没有氢键,螺噁嗪开环体热褪色极快($k=0.2\ s^{-1}$)[332]。

Boilot[333]也有类似的报道。随着介质极性的增强,体系由正常光致变色逐渐转变为逆光致变色。这说明主体的极性增加使螺吡喃(**151**)的变色平衡向开环体方向移动,同时开环体的电子结构也由醌式变为两性离子式为主。主客体微环境示意图如 10.26 所示。

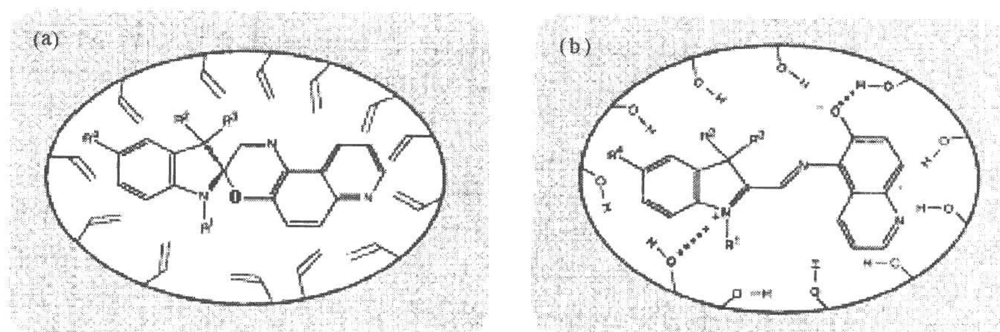


图 10.26　化合物 **151** 在不同极性环境中的存在形式

(a)非极性 VTEOS(乙烯基三乙氧基硅烷)微环境中螺噁嗪主要以闭环体存在

(b)极性 TEOS(四乙氧基硅烷)微环境中螺噁嗪主要以开环体存在

Schmidt 等[334]发现,咪唑基团与全氟代硅氧烷会提高变色分子的抗疲劳性。

5)"电子限域"效应

"电子限域"效应是指由于基质的限域导致客体分子的电子激发态特性发生改变,继而其物理化学性质呈现特征变化。例如,在凝胶膜中,偶氮苯与主体硅烷之间形成氢键,致使 n-π* 跃迁显著蓝移。特别是 E-构型的 n-π * 跃迁本是禁阻的,但在硅烷基质中则明显增强。这种消光系数的增加被解释为限域效应。即偶氮苯强烈吸附到硅烷空洞的壁上,导致禁阻的 n-轨道与允许的 *p*-轨道杂化[335]。也就是说空间限域导致电子限域。

6)客体对主体的影响

光致变色液晶材料是一个典型的例子。通过光致变色基团的光异构化对其周围的液晶相有序排列产生的扰动可以实现信息存储。例如,对于含有偶氮光致变色基团的液晶高分子材料,在强偏振激光照射下,受照射的局部区域吸热升温至液晶相变温度,同时偶氮基团发生顺反异构化而由棒状的反式结构转变成弯曲的顺式结构,从而对其周围的液晶相产生扰动,使其由各向异性转变为各向同性。光源移走后受照射的区域迅速冷却至玻璃化温度(T_g)以下,所记录的信息便冻结起来,信息输入完成(图 10.27)[336]。Ichimura 对偶氮苯生色基对液晶分子光致再取向研究进行了综述[337]。

在光照前后,该体系折射率的变化要比普通光致变色高分子材料中仅靠光致变色基

团的光异构化引起体系折射率变化大一个数量级，偶氮光致变色基团的光异构化反应使液晶对光信号的反应起了放大效果。因而可以实现信息存储的高分辨率及高信噪比。它通过用远离其吸收带波长的光读取体系折射率的变化来实现信息的读出，从因而可以完全消除破坏性读出问题。

掺杂型光致变色液晶高分子材料可以通过将光致变色有机分子与液晶小分子同时掺入普通高分子材料(PMMA、PS、PVA 等)内获得，也可以通过将光致变色有机分子掺入液晶高分子内获得。

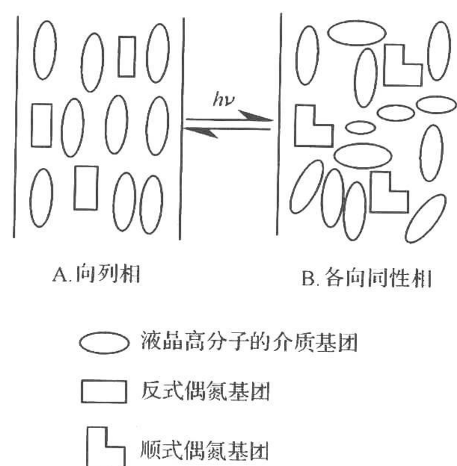


图 10.27　光致变色液晶高分子信息存储示意图

10.2　电致变色材料

10.2.1　引言

电致变色(electrochromism，EC)广泛地定义[338]为，一种物质，包括无机、有机和生物物种在内，在外加电压驱动下的一个可逆的光谱变化现象。最近，Argun 等[339]进行了较为全面的综述。以过渡金属氧化物为基础的研究在过去的 30 余年来受到了广泛的注意，金属包括 V、Mo、Nb、Ti、Ni、Co 和 Ir 等，其中以 WO_3 研究最多，过渡金属氧化物的电致变色将在第 15.4 节详细论述。最典型的有机小分子电致变色材料是甲基紫晶，它的二价阳离子是稳定态，其吸收光谱在可见区是透明的，当其被单电子还原为阳离子自由基时则呈现深蓝色。进一步发展为 *N*-取代甲基紫晶和聚甲基紫晶等[340]，最近几年有机和无机复合也开始研究，如有机钠米粒子与金属氧化物的复合材料[341]，可以改善电致变色性质。共轭高分子电致变色材料由于它的易加工性、快速响应、大的光谱(光密度)反差，尤其是它的结构稳定性和易于开发出多重颜色的性质等引起了科技界的广泛注意，这是本章讨论的主要内容。其中最典型的是聚噻吩(PTh)、聚吡咯(PPy)和聚苯胺(PANI)等。

从应用的角度，有机电致变色材料可分为 3 类。第一类材料是在有色和无色之间变化。典型的是金属氧化物、甲基紫晶和聚(3,4-乙撑二氧基噻吩)(PEDOT)。第二类材料是在不同颜色之间变化，例如聚噻吩，可在红色与蓝色之间变化。第三类是多重颜色之间的变化，这是最时髦和最有理论意义和实际意义的一类。典型的例子是共扼聚合物，如聚苯胺和聚(3,4-丙撑二氧基吡咯，PPRODOP)等。

10.2.2　电致变色材料的基础参数

1. 电致变色反差[342]

电致变色反差是电致变色材料的最重要性质。它定义为在特定波长处电致变色前后

透过率(或光密度)变化的百分数。为了适应人类对颜色的识别能力或者说适应人类眼睛的敏感度,电致变色反差又定义为变色前后整个可见光谱区变化的积分值的差值。

2. 电致变色(成色)效率

电致变色(成色)效率是衡量一种电致变色材料的最重要指标。一种电致变色材料的光谱变化的差值(ΔOD)是注入或输出电荷(Q_d)的函数,可用如下方程式表示。

$$\eta = (\Delta OD)/Q_d = \log[T_b/T_c]/Q_d$$

$\eta/(cm^2/C)$是在给定波长(λ)处的成色效率,T_b 和 T_c 分别是褪色和成色状态下的透过滤数值。η 可以用注入电荷与成色过程的反应坐标之间的关系表示,也可以从应用的角度直接用成色的程度来表示。

3. 开关速度

开关速度是一种电致变色材料的成色/褪色过程的时间要求。这对于应用于动态显示和开关器件而言是特别重要的。电致变色材料的开关速度与几个因素相关,包括电解质的离子导电性,薄膜中的离子扩散速度,外加电势的大小,薄膜的厚度和薄膜形态学等。目前对于高分子和含有小分子的复合电致变色材料而言,亚秒级的开关速度是容易达到的。

4. 稳定性

电致变色材料的稳定性直接与电化学的稳定性相关。这种稳定性也可以叫做氧化还原循环过程的抗疲劳性,随着循环次数的增加,电致变色反差逐步变小。从应用的角度,对抗疲劳性的要求是非常严格的,经过 10^6 的循环,电致变色反差不应该有很明显的损失。这种电致变色反差的损失是由于电极和电解质的破坏,器件或系统中的水、氧气和放热所引起。电致变色器件(ECD)的商业化还需要大量的研发工作。

5. 光学记忆

相对于电致发光材料而言,电致变色材料的优点之一就是它具有光学记忆特性(也叫开路记忆),它被定义为当电场去掉之后,电致变色材料的光谱态保留的时间。以溶液为基础的电致变色体系,如甲基紫晶,当电流终止后由于电致变色材料从电极的迅速扩散,成色态迅速褪色。这种现象叫自消除(self-erasing)。在固体电致变色器件中,电致变色材料黏附在电极上,电致变色材料的记忆可以延长到几天或几周,而不要求另外附加电流。事实上电致变色器件可以要求小量的电荷去保持电荷态,避免副反应或短路导致颜色改变。

10.2.3 在共扼高分子中电致变色的形成机制

共扼高分子衍生物,例如,PPy、PTh 和 PANI 在薄膜状态可以显示电致变色现象。烷氧基取代的衍生物,如 PEDOT,由于它容易合成,在氧化掺杂态具有化学稳定性和在氧化还原态之间具备高光学反差[343]已被深入研究。

在共扼高分子中电致变色现象的产生是基于高分子膜中的氧化还原反应。其机制是基于共扼高分子中 π-电子的特征,可以进行可逆的离子插入或脱离从而引起氧化还原电

位的变化。在共扼高分子的中性态(绝缘态),它具备半导体的性质,在价带(HOMO)和导带(LUMO)之间具有一个能差(E_g)。在电化学或化学掺杂(对氧化而言叫“*p*-掺杂”,对还原而言则叫“n-掺杂”)的基础上导致能带结构变化,使中性高分子得以修饰,产生少量能量在带内转移,形成电荷载体(极化子或双极化子),这种极化子导致增加导电性和光学修饰。

共扼高分子的掺杂过程引起的光学变化,可用光谱电化学实验生动的加以描述,以聚3,3-二乙基-3,4-2*H*-噻吩并[3,4-*b*][1,4]二氧杂卓(PProDOT-Et_2)为例,结果如图10.28所示。这种薄膜的中性态是紫蓝色,它的氧化态(导电态)呈现透亮的天蓝色。PProDOT-Et_2 在可见区有一个强的 π-π^* 跃迁,带宽为1.7eV(λ_{max}=580nm)。开始氧化后,伴随着 π-π^* 跃迁的消失,在近红外区出现新的吸收带(约900nm),这是由于沿着高分子链生成了极化子的结果(正离子自由基)。在电化学氧化逐步完全的同时,π-π^* 跃迁和极化子的吸收逐步消失,同时一个低能的吸收峰在近红外区出现。该吸收属于共扼高分子的双极化子态(双正离子)。这种共扼高分子的光学的和结构的变化是可逆的。这种氧化还原循环可以重复很多次,从而使这种共扼高分子具有潜在的应用价值。

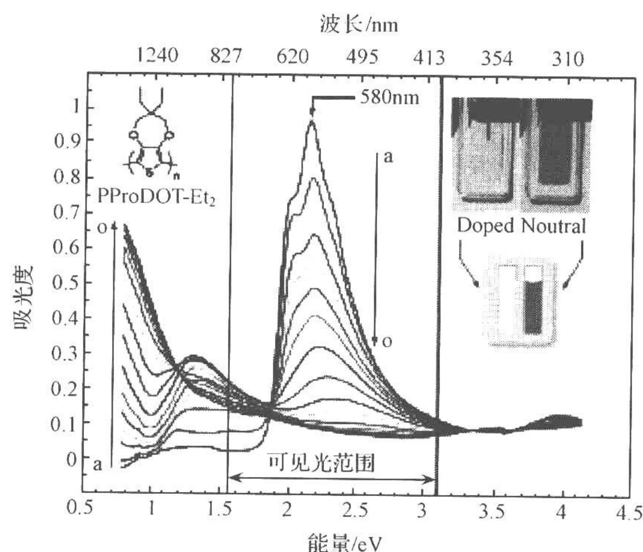


图10.28 PProDOT-Et_2 在ITO玻璃上的光谱电化学光谱及其应用的可能性

(a)−0.1V和(o)+0.9V对Ag/Ag+电极用50mV增量所得吸收光谱。图内插图上部分为高分子膜在掺杂和中性态的彩色图像,下部分图是相应态的原位色度图像

10.2.4 电致变色高分子的表征方法

为了深入了解共轭高分子的电致变色过程,发展了多种表征方法。如前所述,光谱电化学方法是研究共轭高分子的电致变色过程的普遍应用的方法。然而,这种方法不能解决前面定义的反差比例和开关速度的问题。于是发展了原位色度分析[344],反射系数分析[345,346],复合成色效率测定[347],缓慢成色效率测定[348]和快速电致变色开关实验[349,350]等。通过这些基本技术,人们得以比较全面的了解共轭高分子的电致变色过程。

1. 原位色度分析法

对于任何商业化的电致变色材料而言,不同颜色态之间的重复性和反差比是必然要

求之项。因此，对于电致变色高分子而言，原位色度分析可用于测定精确定义的颜色和反差比例。色度分析实验是基于一组颜色坐标。例如，CIE1931Yxy 颜色空间[351]。在此颜色空间图中，Y 代表颜色的光亮度或亮度（在透射实验中则指透过的亮度），xy 颜色坐标定义为色调和饱和度。由于色度的 CIE 系统是基于对人眼的标准观察，所以这种色度分析将给出精确的颜色描述结果。

在典型电致变色高分子的色度测量用色度计为 Minolta CS 100，它可以给出 Yxy 值。通过对于在外加电压作用下的 Y 值百分数的比较，可以得到电致变色高分子在全部可见区的反差比和人类眼睛的非线形响应。

Tarkuc 等[352]详细研究了聚[1-苯基-2，5-双（2-噻吩基）1H-吡咯]，[P(PTP)]的色度测量结果。

2. 反射系数分析法

反射系数分析法可以跟踪电致变色高分子的不同氧化态的特征。例如 PANI、PEDOT 和 PProDOT 等[353～355]。

3. 复合成色效率(CCE)分析

复合成色效率(CCE)分析是用来标定电致变色高分子的变色效率。CCE 是测定在最大吸收处的相对于注入/释放电荷总量的光密度变化。它可以告诉人们在电致变色材料中要求多少电荷才能影响漂白或成色过程。

通过比较 CCE 值，人们可以了解高分子结构对电致变色性质的影响。例如，聚(3，4-烷撑二氧基噻吩)(PXDOT)系列衍生物，当增加烷撑二氧基的空间体积，则增加 CCE 值[356]。随着体积的增大，则增加掺杂水平，从而提高反差比例。

Rauh 等[357]研究指出成色效率(η)是注入高分子膜中电荷数量或掺杂水平的函数。注入电荷的数量与 η 值在开始阶段呈现线形变化，当达到最大值以后，过量的电荷将会导致副反应的发生。

4. 光谱电化学分析法

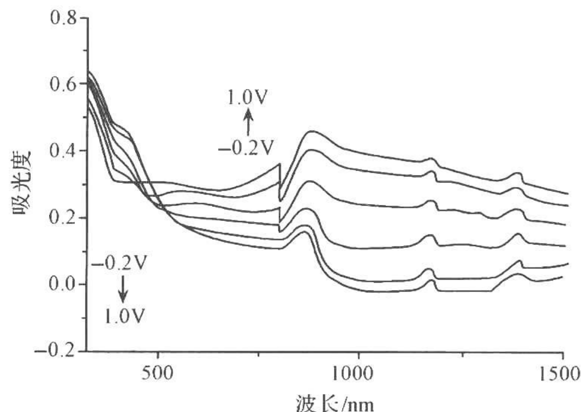


图 10.29　P(PTP)的光电化学光谱

光谱电化学可用来测定共扼高聚物在氧化还原开关中的光谱性质改变。光谱电化学还可以揭示共扼高聚物的关键性质，如带隙和掺杂过程的中间态。例如 PTP 的带隙为 2.2eV，λ_{max} 为 413nm，属于 π-π^* 跃迁。它可以直接在 ITO 电极上聚合，随着 413nm 的吸收消失，则出现 P(PTP)的极化子和双极化子的吸收，位于 577nm 和 884nm。结果见图 10.29。

聚 1-甲基-4-(2-乙基-己氧基)-p-苯撑乙烯撑[358](MeH-PPV)薄膜的光谱电化学是由 Santos 等研究。对 MeH-PPV 薄膜的电致变色过程见图 10.30，给出了在溶液中不同电压下的电致变色的结果。

由图给出的吸收光谱可见，0.8V 以前，该高聚物为红橙色，0.9V 以后为棕绿色。

聚苯胺及其共聚物[359]，oPD/ANi，薄膜的原位光谱电化学实验可以进一步检验高聚物 oPD/ANi，薄膜的电致变色性质。一些典型电压下的 UV-Vis 吸收光谱已有文献报道[360]。该薄膜对应于 SCE 电极，在－0.2～1.0V 之间的透过率 UV-Vis 光谱见图 10.31。曲线的颜色可以近似的代表薄膜的颜色。

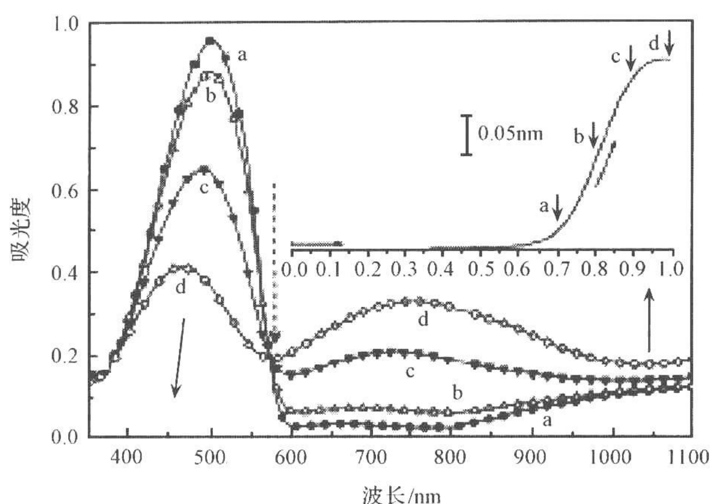


图 10.30　MeH-PPV 在溶液中的电致变色前后的吸收光谱。

(a)0.0～0.7V，(b)0.8V，(c)0.9V，(d)1.0V 的结果。图内插图指出了伏安法扫描的方向，电压对应于 Ag-CRE 电极

电致变色器件(ECD)的光谱电化学。光谱电化学研究是进行 ECD 的光学性质检测的有效方法，还可以得到处于掺杂或去掺杂状态下的电子结构的相关信息。图 10.32 给出了 ECD 的光电化学光谱作为外加电压函数的结果。分步增加电压由－0.6～1.6V 观察到颜色从黄色至蓝色的改变。UV-Vis 指出，P(PTP)/PEDOT组成的器件在－0.6V 是黄色，最大吸收在 386nm，属于 P(PTP)的 π-π^* 跃迁。在此电压下，氧化电致变色层，PEDOT 是处在氧化态，呈透亮天蓝色。进一步增加正电压，则 PEDOT 进一步被氧化。当电压超过 0.8V 后，PEDOT 的呈蓝色，最大吸收在 606nm，而 386nm 处的 π-π^* 跃迁带则降低。

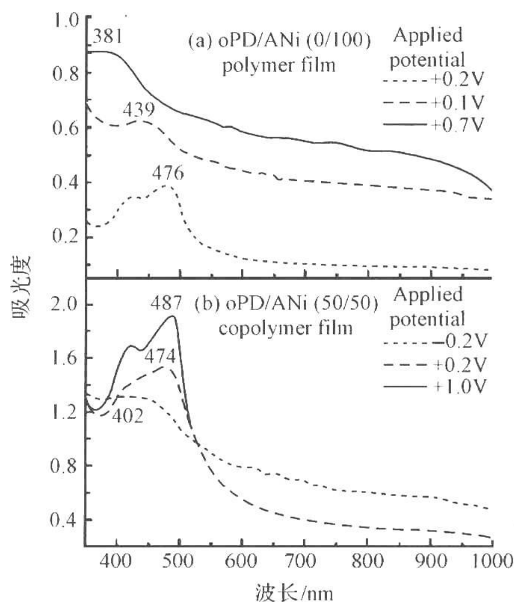


图 10.31　共聚物，oPD/ANi 中的比例分别为(a)0∶100 和(b)50∶50；在 ITO 电极上，在 1M HCl 为电解质中施加不同电压时的光谱电化学行为

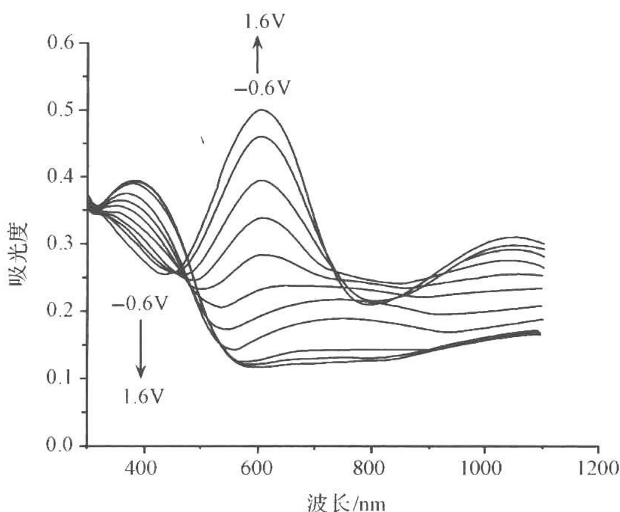


图 10.32　在 $NaClO_{44}$(0.1mol・L^{-1})$LiClO_{44}$(0.1mol・L^{-1})存在下 P(PTP)/PEDOT 的光电化学光谱

5. 均聚物电致变色开关

电致变色开关研究是检测高聚物颜色变化能力的一种方法。分光光度计与方波电势相结合去研究高聚物的开关时间和颜色反差。电致变色高聚物薄膜是用电位动态方法涂伏在 ITO 玻璃上，用 UV-Vis 分光光度计测定电致变色高聚物 P(PTP)薄膜在电压从 −0.2～1.0V 作用下在 λ_{max}(413nm)处的透过率百分数(T%)。反差是电致变色高聚物的还原态和氧化态之间透过率 T%的差值，此处为 27。此高聚物薄膜的开关时间为 1.7s(图 10.33)。

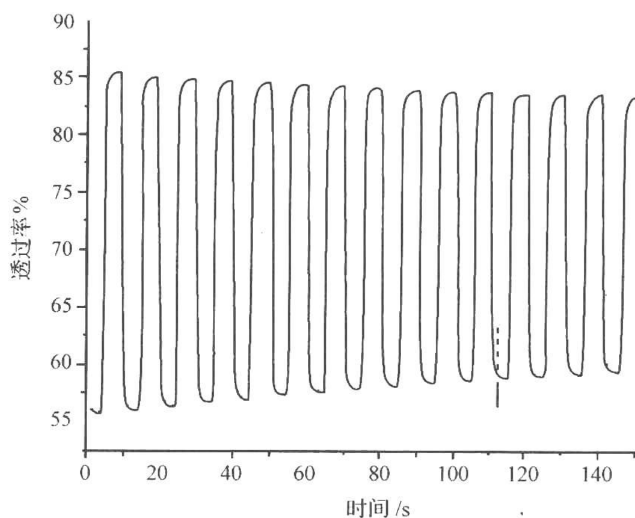


图 10.33 P(PTP)的电致变色开关次数，检测在 $NaClO_4$(0.1 mol·L^{-1})$LiClO_4$(0.1 mol·L^{-1})存在下于 413nm 处的吸收变化

电致变色器件，ECD，的开关。

用双电位分步计时电流分析法可以测定器件在两个颜色态之间的响应时间和重复循环的稳定性。

对实际应用而言，高聚物在氧化态和中性态之间长期开关保持稳定性是重要的。循环伏安法是测定器件稳定性的有效方法。对由 P(PTP)/PEDOT 组成的器件，扫描速度为每秒 500 毫伏(500mV·s^{-1})，在 −0.6～1.6eV 之间不间断循环测定器件稳定性。图 10.34 给出了氧化和还原峰电流变化作为电压函数的结果。在黄色和蓝色之间改变 1000 次之后，其变化大约为 0.01%。由此可见，该器件具有应用前景。

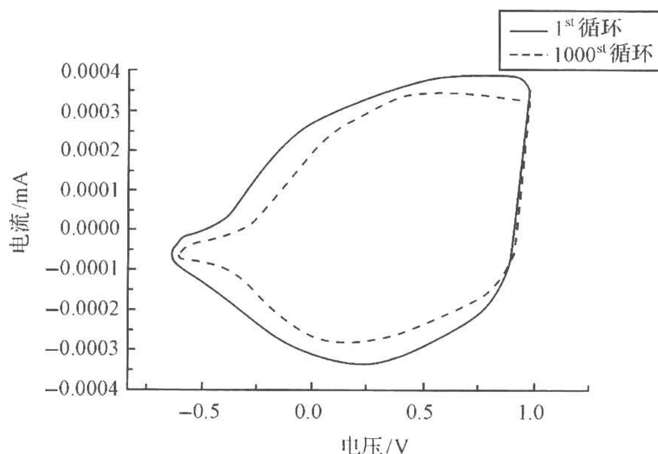


图 10.34 扫描速度为 500mV·s^{-1} 由 P(PTP)/PEDOT 组成的器件，用循环伏安法测定的稳定性

6. 电致变色器件的开电路记忆

电致变色器件的颜色抗疲劳性是重要的，因为它直接影响到实际应用以及应用过程

中的能源消耗。这种特性被定义为电致变色器件的光学记忆,它是一种材料的颜色在不影响应用的前提下能够保持的时间。由 PTP/PEDOT 组成的器件施加脉冲宽度为 1s 的直流脉冲,使其黄色变为蓝色,在开电路条件下每隔 200s 施加一次脉冲,图 10.35 记录了光谱透过率作为时间函数的结果。当施加直流脉冲时,器件为蓝色,其光谱反差为 75%,100s 之后变为 66%。该器件的黄色态是稳定的,透过率没有明显的改变。该器件在开电路条件下的观察到了合理的光学记忆(图 10.35)。

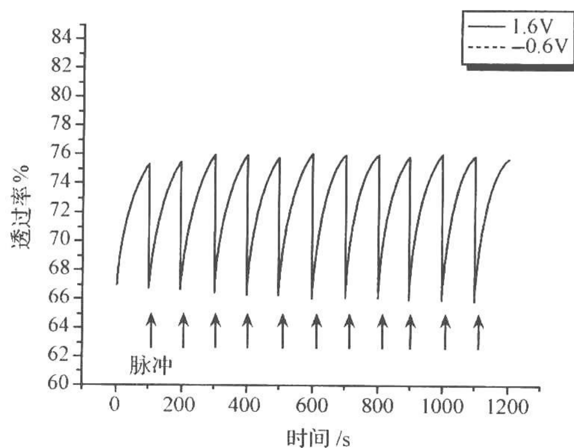


图 10.35 PTP/PEDOT 组成的器件的开路电路记忆,每隔 100s 施加 1s 脉冲电压由 −0.6～1.6V 的结果

10.2.5 电致变色高分子的多重颜色调控

在电致变色材料领域中,具有大共轭体系高分子可以通过高分子的结构变化调控其电致变色性质。通过带宽的控制,高分子的掺杂和中性态的形成,人们可以改变颜色。为了调控共扼高分子的带宽已进行过大量的研究[361]。这种带宽的控制可通过高分子主链和挂接基团结构的改变去完成。最简单的是改变杂环母体的取代基改变其位阻或电子效应,从而影响高分子的带宽。

不同种类的单体的均相共聚可以调控高分子主链的化学结构,另外有意义的还在于可将不同单体的特性引入高分子中。以 PEDOT 为母体的电致变色高分子已经实现广泛的颜色和带宽的调控。这种调控可以通过单体的结构修饰、共聚和掺杂等方法来实现。下面举例讨论。

1. 电致变色高分子的多重颜色调控

可溶的、易于加工的电致变色高分子是一类具有潜在应用价值的材料。电聚合反应是用来制备电致变色高分子的支柱,它可以获得不同结构的电致变色高分子。图 10.36 给出了 15 种高分子的结构和颜色[346,362~364]。PANI(**1**)依赖于高分子膜的氧化态实现多重颜色形式,包括亮黄色,绿色和暗蓝色[365~367]。

聚(*N*-甲基吡咯)(PN-MePy)和聚(3-甲基噻吩)(P3MeTh)(**2**、**3**)具有稳定的和可逆的电致变色现象。以吡咯和噻吩为基础进行了深入研究,改善了电致变色性质。

高分子 **4**～**10** 在微小结构改变的基础上,实现不同的掺杂和中性态的改变,显示了大幅度的颜色变化。PProDOT-Me_2(**4**)[聚(3,3-二甲基-3,4-2*H*-噻吩[3,4-*b*]二氧杂卓)](E_g=1.7eV)是 PXDOT 的一个衍生物,相对于 PEDOT(E_g=1.6eV)显示微小的颜色不同,它们的中性态为深色,而氧化态具有高透过率。

PEDOP(**5**)[聚(3,4-乙撑二氧吡咯)]是 PXDOP[聚(3,4-烷撑二氧吡咯)]衍生物的一个代表[368,369]。富电性的吡咯使这种材料的带隙升至 2.0eV,其中性态是红色,而氧化态为透蓝色。PProDOP(**6**)[聚(3,4-丙撑二氧吡咯)]相对于 PEDOP,其单体结构只有微

小改变，则导致其颜色发生显著的变化。PProDOP的带隙为2.2eV，中性态为橙色，中间态为棕色，氧化态为灰/蓝色。进一步的修饰，可通过*N*-取代的方法获得，如*N*-PrS-PProDOP(**7**)[聚*N*-磺酸丙氧酯基-(3,4-丙撑二氧吡咯)]，由于磺酸丙氧酯基的位阻影响，使其带隙值显著增加到≥3.0eV。这种材料的中性态是完全透明或无色的，其氧化态是吸收态，呈浅灰色[370]。

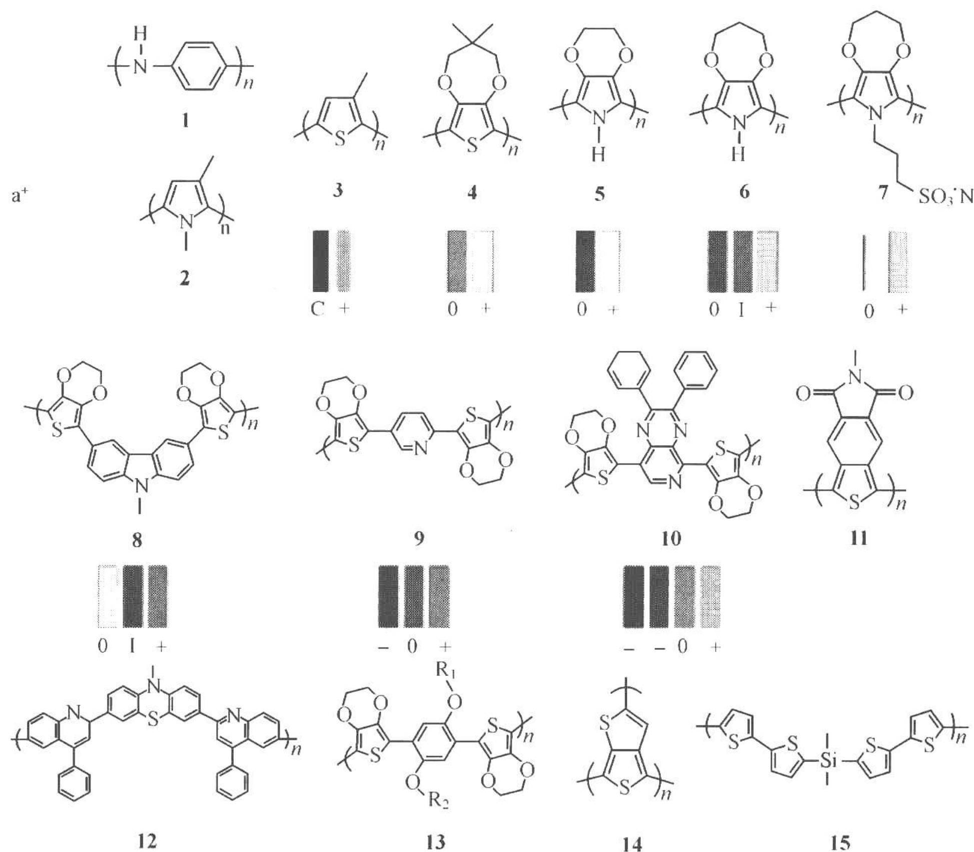


图10.36　具有代表性的电致变色高聚物的结构。高聚物薄膜颜色的变化是基于CIE 1931 Y_{xy}颜色坐标测量结果

0＝中性；I＝中间态；＋＝氧化态；－和－－＝还原态[350,371~388]

聚(双-EDOT-*N*-甲基咔唑)，PBEDOT-*N*MeCz (**8**)[371]是一种三色电致变色高分子，它是由多环单体聚合而成。是一种高带隙材料(E_g＝2.5eV)，咔唑的3,6-连接嵌入高分子主链，限制了共轭体系的扩展。它在氧化掺杂过程中有两个可以区分的还原过程，其中间态(阳离子自由基)为绿色，完全氧化态(双阳离子)则呈蓝色。PBEDOT-Pyr(**9**)[聚(双-EDOT-嘧啶)]和PBEDOT-PyrPyr(**10**)[聚(双-EDOT-吡啶并吡嗪)]也是多环单体聚合物，呈现多重颜色电致变色。当电致变色材料中含有电子给体-受体组合时，则带隙降低。例如，PBEDOT-Pyr具有弱的嘧啶电子受体，其带隙为1.9eV。该高分子具有3个可以区分的氧化还原态(n-掺杂，中性和*p*-掺杂)，相应于3种颜色。对PBEDOT-PyrPyr而言，吡啶并吡嗪与嘧啶相比较是更好的给体，导致具有更低带隙(1.2eV)，是一种四色高分子，两个n-掺杂，一个中性和一个*p*-掺杂态。

高聚物11-15代表其他的电致变色高分子。聚(苯并[*b*]*N*-2-乙基己基4,5-二羧酰亚胺)(ETI-PITN)(**11**)和与PEDOT交替共聚物是具有低带隙n-型高分子，其电致变色发

生在近红外区[364,371,372]。

Fungo 等[373]合成了高聚物 **12**[聚(2,2-[10-甲基-3,7-噻嗪-6,6′-双[4-苯基喹啉]])](PPTZPQ),该高聚物伴随着氧化过程由黄变红。

高聚物 **13**{[PEBDOT-B(OR)$_2$][聚(双-EDOT-二烷氧基苯)]}[374~377]是双-EDOT-芳基高聚物,Reynolds 的研究组[374,378]是这类高聚物研究的先驱,继而其他人开展研究。这是二烷氧基苯类高聚物,具有低氧化电势,高的多重开关稳定性和两个可区分的颜色态。高聚物 **13** 也可以是非对称的(R_1 = 2-乙基己基,R_2 = CH_3,E_g = 1.95eV),具有深蓝-紫色,其氧化态为透亮的蓝色。其对称的类似物(R_1 = R_2 = 庚烷氧基或十二烷氧基),其带隙为 1.95~2.0eV,中性态为暗红色,氧化态为深蓝色,中间态为绿色。这进一步说明,结构的细微变化,能引起电致变色高聚物的显著的颜色改变。

高聚物 **14** 和 **15** 是基于合成达到改变其电致变色性质的例子。高聚物 **14**{聚(噻吩[3,4-b]并噻吩)}应用全共轭的单体合成的电致变色高聚物具有特别低的带隙(0.85eV)[379,380]。最后一个例子 **15** 是利用阻断电致变色高聚物的共轭长度而有效的控制带隙。在两个双噻吩单元之间插入一个硅链控制高聚物的共轭长度,这种简单的化学修饰导致其从中性态的亮黄色变为氧化态的深绿色。正常的聚噻吩电致变色结果显示由红变蓝色。由此可见,通过化学结构和电子效应的改变,导致电致变色高聚物的颜色改变并引起多重颜色电致变色现象。

另外一种基于已知单体控制颜色和产生多重颜色的方法是通过电化学共聚控制共轭高聚物的带隙[381~391],这是一种非常有效的方法。作为实例 BiEDOT 和 BeDOT-*N*meCz,因为这两个单体具有相似的氧化电势(对应于 Ag/Ag^+ 电极,分别是 0.510eV 和 0.38eV)。当这两个单体加上电压之后,它们将被氧化并形成无规共聚物,在共聚物中两个单体的比例不同,其中性态的颜色也不同,见图 10.37。

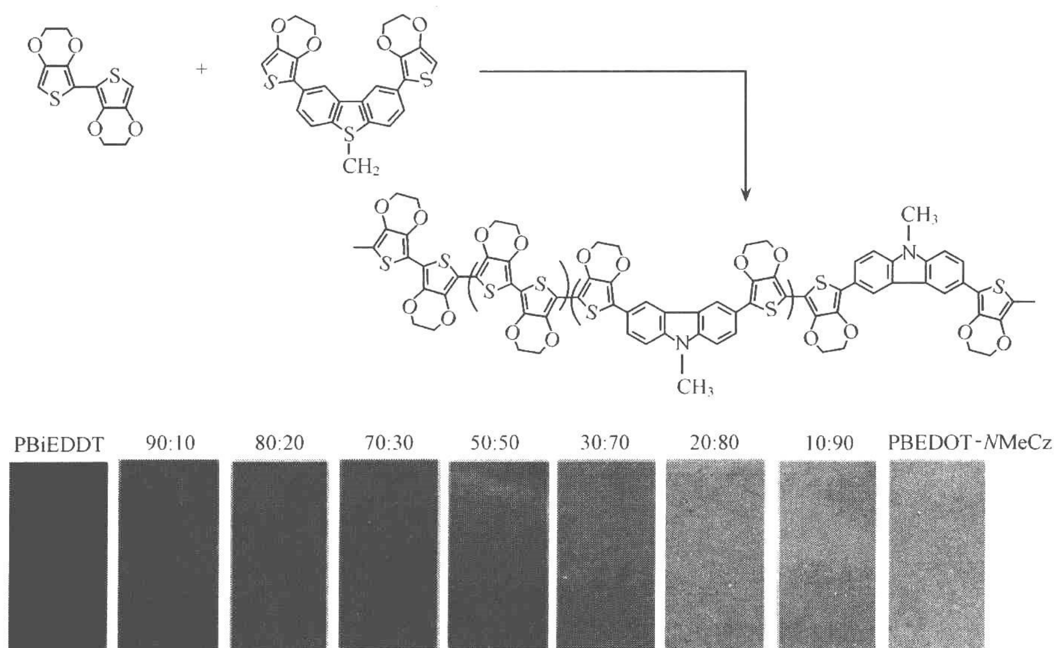
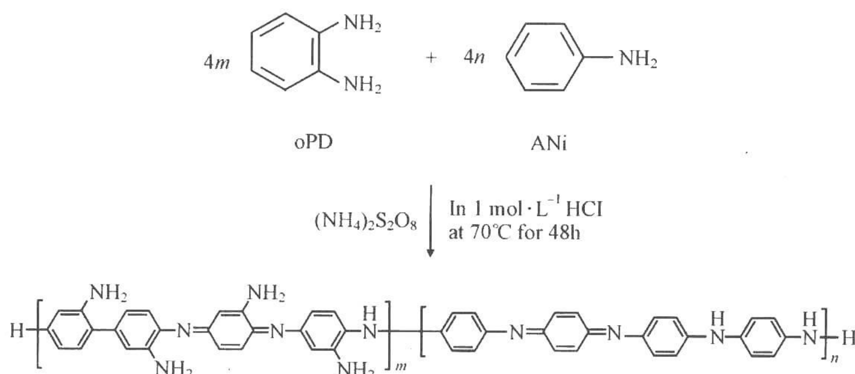


图 10.37 上面:BiEDOT(左)和 BEDOT-*N*MeCz(右)电聚合生成的无规高聚物结构化学[49]图解。下面:ITO/玻璃上从纯的 PBiEDOT(左)到 PBEDOT-*N*MeCz(右)的中性共聚物颜色图像

最近，李新贵等[359]研究了邻苯二胺(oPD)和苯胺(ANi)的共聚物，通过反应条件的控制，可以调控共聚物中二者的比例，从而获得三色电致变色高聚物。合成路线见图解10.64。



图解 10.64　邻苯二胺与苯胺的共聚物合成路线

图 10.38 给出了 7 个不同比例的邻苯二胺与苯胺(oPD/ANi)共聚物的吸收光谱，oPD 的含量从 0%～100%。315nm 的吸收带是相邻共轭苯环的 π-π* 的跃迁，位于 623nm 的吸收带则可能是聚苯胺(PANi)组分醌式结构的电子跃迁[392～395]。随着邻苯二胺的增加，421nm 左右的吸收带由增强-减弱-增强过程说明李新贵等所得到的是一种共聚物，而不是两个单体分别聚合后的混合物。

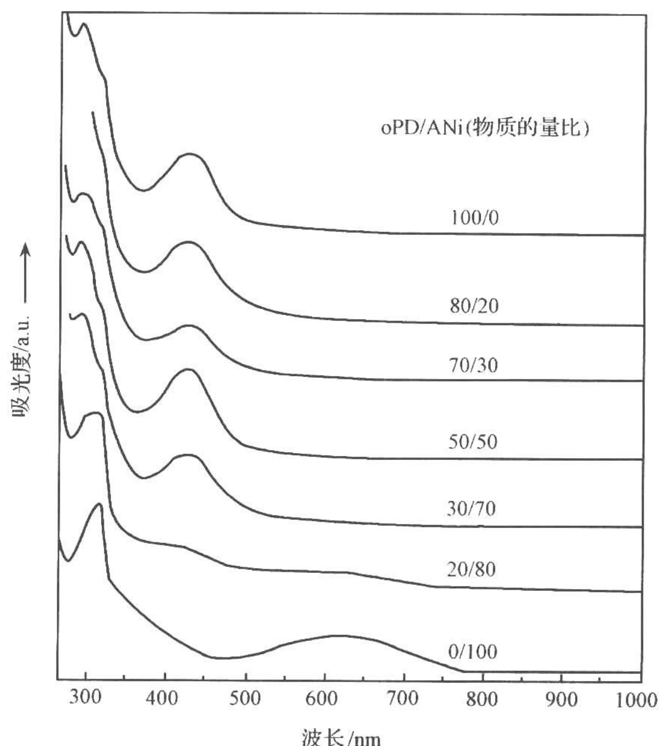


图 10.38　高聚物 oPD/ANi 的吸收光谱

单体比例分别为 100∶0、80∶20、70∶30、50∶60、30∶70、20∶80 和 0∶100

这类高聚物的导电性与两种单体的比例有很强的依赖关系。人所共知，聚苯胺是很好的有机导体。随着邻苯二胺含量的增加，高聚物的导电性逐步降低。适中的导电性对

于高聚物的电活性和电致变色是非常重要的[396]。这类高聚物薄膜随电压变化的颜色和循环伏安之间的关系见图 10.39。伴随着邻苯二胺含量的增加,高聚物的颜色也随之变化。

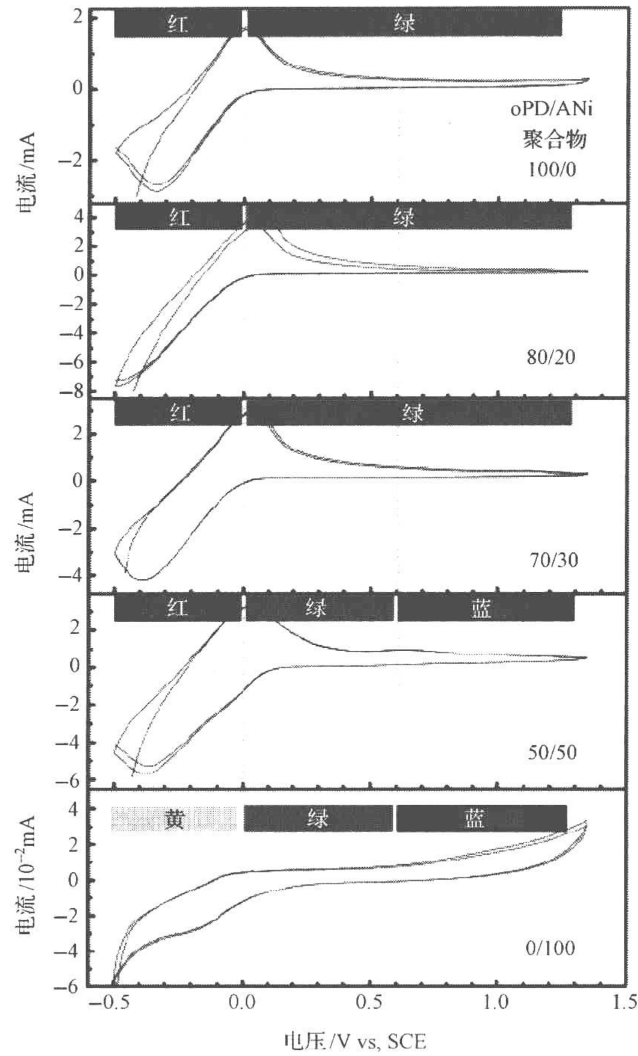


图 10.39 不同分子比的 oPD/ANi 共聚物薄膜在 ITO 电极上,在−0.5～1.35V 对 SCE 电极在 mol/L HCl 中颜色变化与循环伏安结果,扫描速度为 $50mV \cdot s^{-1}$对 SCE 电极

2. 共聚物,oPD/ANi,薄膜的电活性

高聚物的溶解度对制膜过程有很大影响。共聚物薄膜的电活性是通过循环伏安曲线来测定的。随着扫描速度的增加,氧化峰值电流增强,导致共聚物的电活性增加。但是,高聚物薄膜的寿命将减少。因此,对电致变色高聚物而言,慎重选择扫描速度对于优化其电活性和电致变色性质是至关重要的。见图 10.40。

共聚物,oPD/ANi,薄膜的电致变色与分子结构的关系。

实际上,图 10.39 已经给出了高聚物的电致变色过程。在循环伏安曲线上还原峰响应于聚邻苯二胺单元的氧化还原过程。在 0V 薄膜呈现暗红色,在 0.3V 呈现暗绿色,在 1.0V 为蓝色,(只对 oPD/ANi 为 50∶50 的共聚物)以上数据是相对于 SCE 电极。研究指出,似乎只有 oPD/Ani 为 1∶1 的共聚物具有红、绿和蓝色电致变色功能。其电致变色

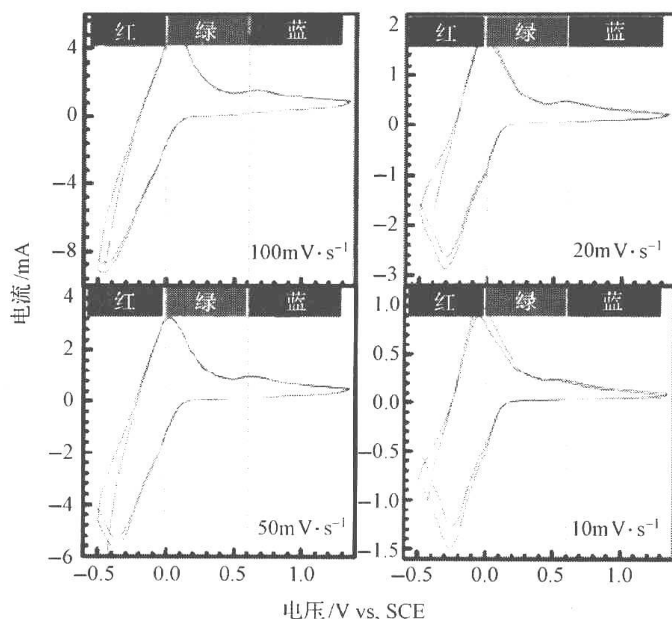


图 10.40　扫描速度对循环伏安曲线的影响

过程所施加的电压、高分子的结构和薄膜的颜色见表 10.29。

表 10.29、共聚物，oPD/ANi 为 1∶1 时，处于 3 种不同电压下分子结构和颜色

电压 V vs SCE	分子结构	薄膜颜色
−0.5～0		红
0～0.6		绿
0.6～1.35		蓝

这种结构的推定可见参考文献[397～399]。

共聚物，oPD/ANi(1∶1)的颜色对 SCE 电极，在−0.5～0V 之间应当是红色，这是 PoPD 组分的半氧化态。当电压增加到+0.6V 时，PoPD 的半氧化态被氧化为完全的氧化态，颜色由红变绿。对 PANi 组分的还原态而言，被氧化至半氧化态，其颜色由黄变绿。当电压超过+0.6V 时，PANi 组分的颜色由绿变蓝。结果使该高聚物能实现黄、绿、蓝三色的变化。共聚物(oPD/ANi=1∶1)薄膜颜色变化是可逆的。

3. 导电高聚物掺杂实现多重电致变色[400]

导电高聚物以具备氧化还原性质的有机物，如 2，2′-偶氮双(3-乙基苯并噻唑-6-磺酸

基)(ABTS)掺杂后可以实现多重电致变色性质。聚吡咯在－0.4V 还原(对应于 Ag/AgCl 电极)其颜色由灰色变为黄色。当聚吡咯被具有氧化还原性质的 ABTS 掺杂后,由于 ABTS 含有两个磺酸基,能够提供负电荷,因此可以同聚吡咯主链结合形成改性聚吡咯(pPy[ABTS])。这种改性聚吡咯涂敷在导电玻璃(ITO)上,施以不同电压则呈现多重颜色变化,见图 10.41。这种颜色变化与 pPy[ABTS]的循环伏安性质直接相关,见图 10.42。在图 10.42 中还给出了 ABTS(无色)和 ABTS 之间的可逆单电子反应和循环伏安曲线。

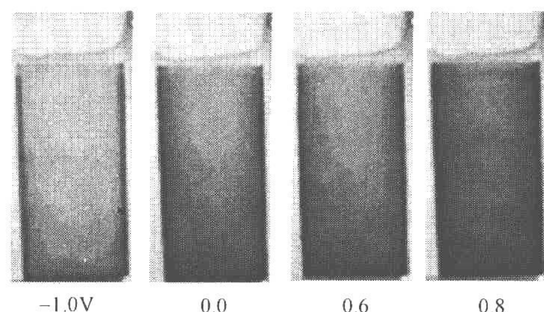


图 10.41　在 ITO/PET 玻璃上不同电压下的 pPy[ABTS]颜色

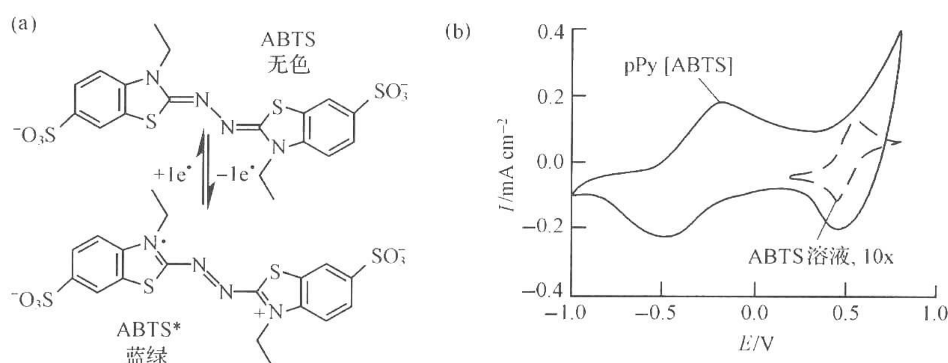


图 10.42　(a)ABTS(无色)和 ABTS·之间的可逆单电子反应;
(b) ABTS 掺杂的聚吡咯(pPy[ABTS])和 ABTS 的循环伏安图

10.2.6　高分子电致变色器件

一个电致变色器件(ECD)可以想象成是一个电化学电池,两个或多个氧化还原活性材料用离子导电层隔开,当发生电化学反应时则发生光学的改变。器件的电致变色开关受层间离子扩散的限制。无机 ECD 的开关速度相对于液晶显示器(LCD)则慢,大约需要几秒钟。但是,LCD 依赖于视角,成本昂贵,不加染料得不到多重颜色。

就 ECD 而言,大量专利和研究论文都在试图寻找具有高开关速度,高的稳定性和大的反差等课题,特别是共轭高聚物电致变色材料引起了世人的兴趣。通过共轭高聚物电致变色材料的精心选择和新的 ECD 设计,得到了开关速度为 1～10Hz。高分子 ECD 的主要缺点是长期稳定性不够。通过引入在空气中稳定的高分子,新的高分子体系(混合、共聚、复合及碾压等)和新的离子介质如离子液体等方法正在逐步解决[401]。由于共轭高聚物要求电荷低,其成色效率值可以达到 500～3000 cm^2/C。

利用电致变色高聚物制备 ECD 已进行过广泛地研究。很多可溶性高分子可以研制实用性、大面积的 ECD。关于由金属氧化物和有机小分子制备 ECD 的文献中也有大量报道[402]。

1. 吸收/透过式 ECD

吸收/透过式 ECD 是一种电致变色材料在透明的导电基质上的成色态(吸收)和透过态(漂白)之间的可逆开关过程。一个器件要想得到高反差值，应当用一个还原成色高聚物和一个氧化成色高聚物相互补充。这种材料沉积到透明电极上(例如，ITO/玻璃、ITO/PET 或 PEDOT-PSS/PET)并用电解质隔开(高黏度溶胶或固体)但容许离子通过。一种电致变色器件的构建如图 10.43(a)所示。在两组透明电极之间，设置 3 种必要的物质，一种还原成色材料，一种离子导体(凝胶或固体电解质)和一种氧化成色材料组成。由相互补充的高聚物 PProDOT-Me_2 和 *N*-PrS-PProDOT 组成的电致变色器件的透过率光谱如图 10.43(b)所示。由于 PProDOT-Me_2 作为氧化成色高聚物在可见区有出色的反差(在 580nm，$\Delta\%T=78\%$)与一个高带隙还原成色高聚物 *N*-PrS-PProDOT($E_g=2.9$eV)制备出了 ECD。图 10.43 给出了 ECD 的百透过率光谱和两个极端状态下(成色和透明态)的图像。该器件在操作电压为±1.5eV 时，在 580nm 处 $\Delta\%T$ 为 68%，开关速度约为 0.5s。

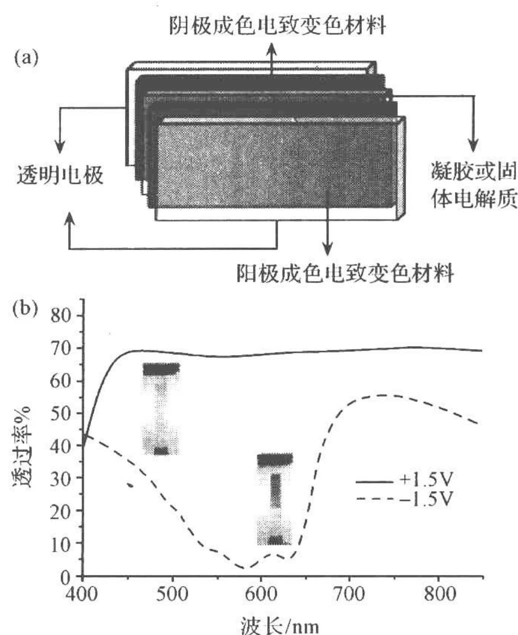


图 10.43　(a)吸收/透过型电致变色器件模型；(b)由相互补充的高聚物 PProDOT 和 *N*-PrS-PProDOT 组成的电致变色器件的透过率光谱，体系施加电压为±1.5V[396]

用色度测定法可以提供 ECD 的成色和亮度的电致变色性质的相关信息。该方法还可以提供基于氧化还原开关的 ECD 的稳定性。由 PProDOT-Me_2/*N*-PrS-PProDOT 组成的器件，起始的相对亮度差值为 55%($\Delta\%Y$)。在第一个 500 次循环后，其反差降低 10%，再经 20 000 次开关，其反差只降低 4%，说明这类器件具备长期稳定性。

氧化成色高聚物通常具有高带隙，中性态是透明的。在氧化的基础上呈现可见区的吸收。还原成色高聚物通常具有低带隙，中性态(非掺杂态)是成色的，在氧化的基础上变为透明。当这两种高聚物以三明治方式组合成器件，则可实现在颜色态和透明态之间的开关。这种器件可应用于智能窗户和光谱快门。

共轭高聚物作为氧化或还原成色材料已被应用在一些不同类型的 ECD 体系中。PANI 通常用做金属氧化物，如 WO_3[404]，电致变色层的补充电极。

Paoli 等用十二烷基磺酸衍生物聚吡咯与 WO_3 相结合得到了在 600nm 处的透过率差值为 45%的电致变色器件[405]。最近，Tung 等用 PEDOT/普鲁士蓝相结合得到的 ECD，其成

色效率值约为 300 cm^2/C。PEDOT 和 PANI 用一层一层自组装方法制备了 ECD[406]。PEDOT的磺酸衍生物制备的多层器件在水溶液中呈现出快速可逆氧化还原行为[407]。

2. 柔性(纸式)显示器,ECD

用高导电高聚物,PEDOT-PSS 代替 ITO,实现了完全由高聚物构建的 ECD,制备出了柔性(纸式)显示器,[408]进一步的研究指出用 PEDOT-PSS 代替 ITO 是非常成功的[409]。

3. 反射式电致变色器件,ECD

电致变色现象并不局限于可见光谱区,可以开展到近红外、中红外和微波区实现辐射调制[410,411]。在可见区以外的区域,可以实现长寿命和快速氧化还原开关次数。以 WO_3 为基础的 ECD 已有所报道,其反差值在 30%～50%[412]。其他含高聚物 PANI-CSA 和 PEDOT 的红外 ECD 也有所报道[413,414]。典型的反射器件如图 10.44 所示。

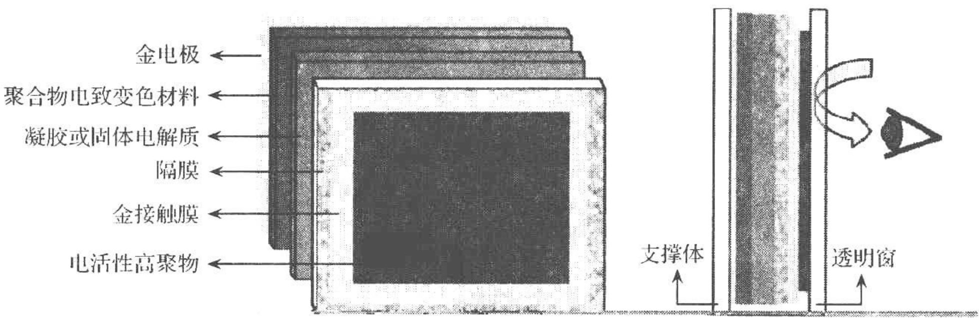


图 10.44　由多孔电极组成的反射器件

图 10.45 给出了以 PProDOT-Me_2 为基础的表面活性 ECD,在可见区 600nm 的反射反差比为 55%,在近红外区,1.8μm 为 90%。

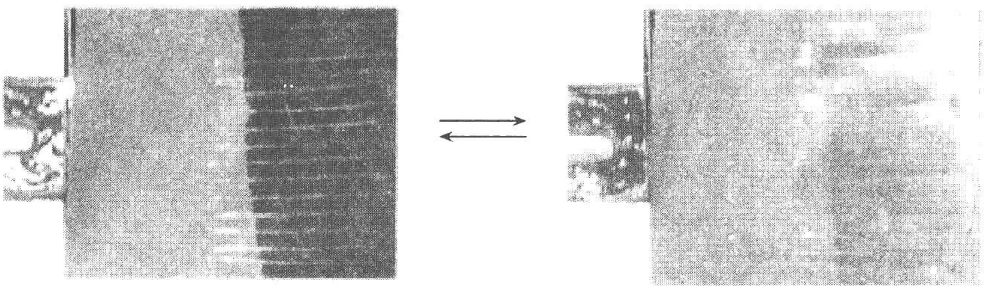


图 10.45　PProDOT-Me_2 组建的表面活性电致变色开关器件

左:中性,氧化态;右:氧化反射态[415]

4. ECD 的组建

典型的构建方法是三明治式。已进行过大量研究[411,416]。制备方法包括金属蒸汽沉积制备电极材料[347,417]。屏幕印刷[408,418～420]组装各层高聚物电致变色材料等步骤。

10.2.7　展望

有关有机电致变色材料的性质及其在多重颜色器件组建中的基础和应用已进行了大

量的研究工作。通过高聚物单体结构的变化，或不同单体共聚，材料复合或混合的方法，使其结构和组成发生变化达到调控电致变色材料的颜色及应用波长范围。

一种电致变色高聚物的多种颜色变化是外加电压的函数。应用适当的电极，快速响应高聚物的开关时间能够达到亚秒级。其开关稳定性，典型的测量结果可以达到 10^4 ～ 10^5 循环次数。作为电压驱动的氧化还原体系，以还原成色性高聚物为基础的电致变色器件(ECD)的电致变色记忆已经达到相当水平，例如，一种反射式器件在开路电路下，以1V 脉冲后高聚物的成色和透明态可以保留数分钟。

当前主要问题在于电活性或在电极表面上物质的损失，电极材料与电致变色高聚物兼容性(表面功能化)等，这些问题正在研究之中。

10.3 光致变色与电致变色双功能材料

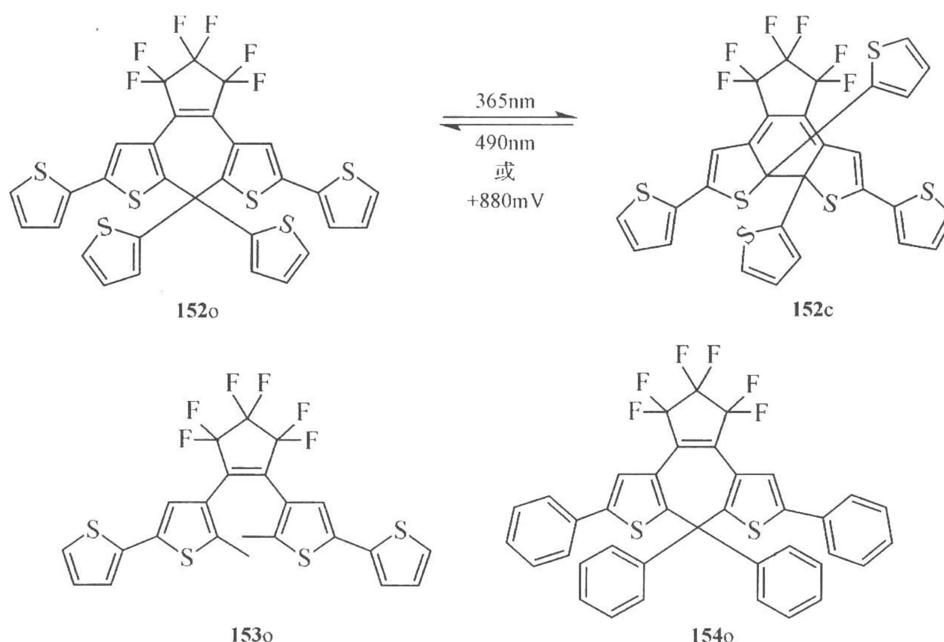
随着高新技术科学的发展，多重变色材料在显示、存储和逻辑开关等光电子科学与技术中提出了新的要求。这也是功能材料领域的新的挑战和研究方向之一。

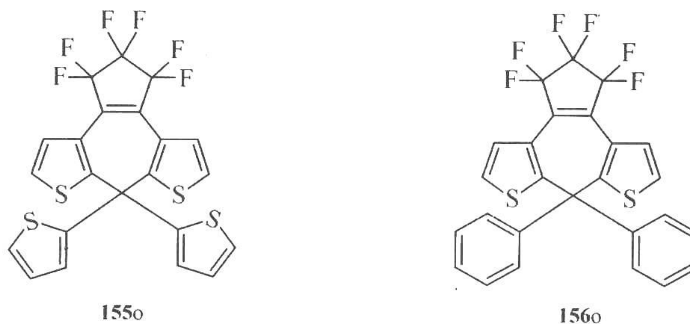
二芳基乙烯和螺噁嗪是组成有机光致变色体系的重要内容。近年来，在此基础上开展了有限的光致变色与电致变色双功能材料研究。这是本节主要讨论的内容。

10.3.1 二芳基乙烯类双功能材料

众所周知，噻吩基团具有很好的氧化还原特性，噻吩基取代的二芳基乙烯也具有优异的光致变色性质。这就为将光致变色与电致变色性质结合到一种分子材料中奠定了基础。

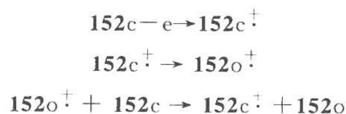
二芳基乙烯类具有光致变色与电致变色性质的双功能材料是 2003 年 Branda 等[421]首次报道的。他们研究的化合物结构如下。





根据一般原理，化合物 **152o**～**156o** 都具备光致变色性，如上面反应所示。有趣的是只有这些化合物的闭环体具有电致变色性，例如，**152c**。

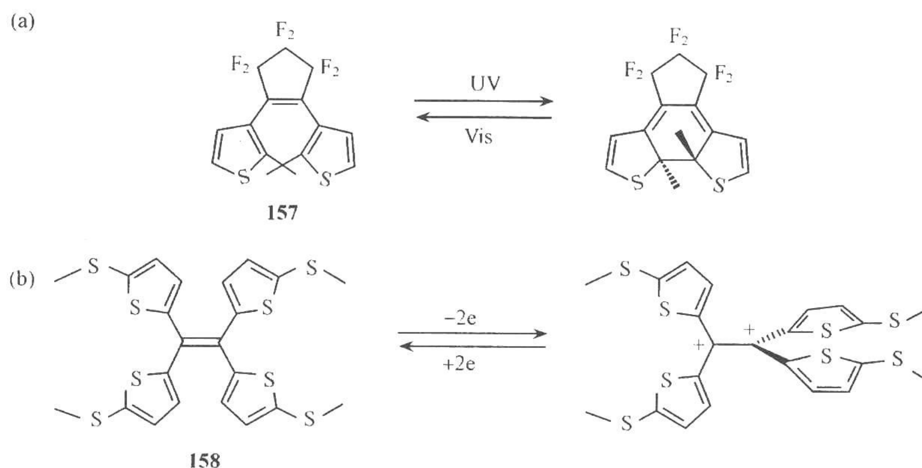
从化合物 **152c** 的循环伏安(CV)试验，大致可以看出，在 0.85V 左右有一个氧化峰，这时化合物 **152c** 被氧化成正离子自由基 **152c**‡。该正离子自由基立即开环形成 **152o**‡，由于 **152o**‡ 氧化电势较高(1.27V)，于是 **152o**‡ 氧化 **152c**，重新形成 **152c**‡ 和 **152o**。该电致开环过成类似自由基链式反应。如图解 10.65 所示。



图解 10.65　**152c** 的电致变色开环过程

化合物 **152c** 光致变色与电致变色相结合的反应具有很好的抗疲劳性，经过 10 次循环，通过^{1}H NMR 跟踪，没有发现降解产物形成。

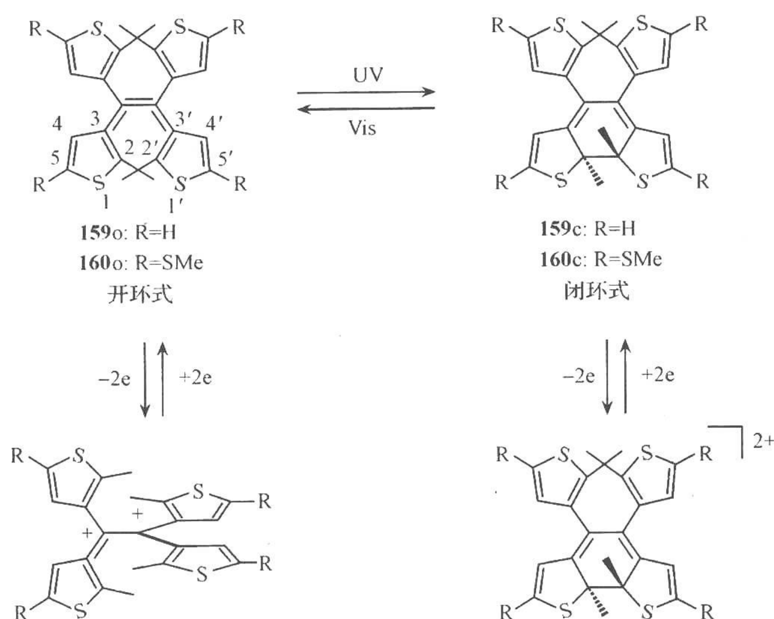
Ikeda 等[422]进一步研究了含噻吩基取代的二芳基乙烯化合物 **157** 和 **158** 的光致变色性质。但是只有化合物 **158** 具有电致变色性质。如图解 10.66 所示。



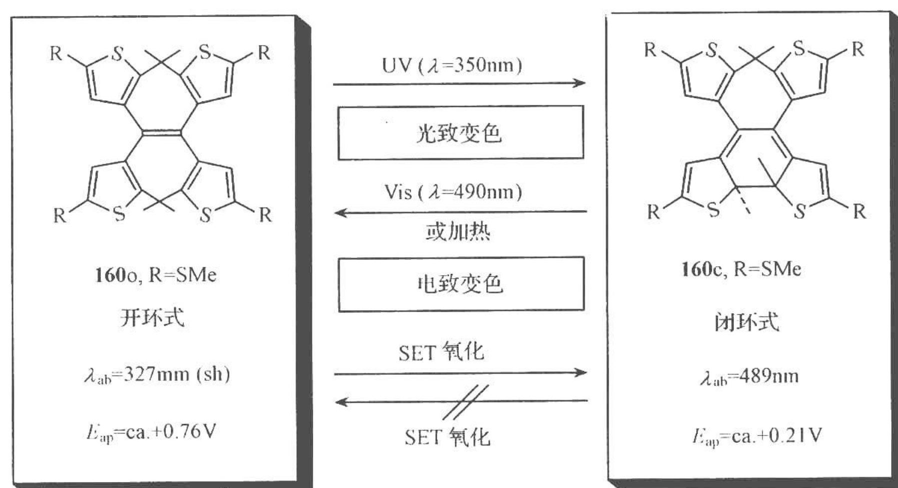
图解 10.66　二芳基乙烯类化合物的光致变色(a)与电致变色性(b)

化合物 **159** 和 **160** 同样既具有光致变色性，又具有电致变色性。其光致变色与电致变色反应如图解 10.67 所示。

通过循环伏安测定方法，研究了化合物 **160o** 的电致变色性质。结果发现，化合物 **160o** 在外加电压作用下可以形成化合物 **160c**。这与 Branda 等的结果正好相反。进一步地研究说明化合物 **160c** 经过单电子转移氧化所形成的 **160c**‡ 并不能回到化合物 **160o**。Ikeda 等提出了一个尚不确定的反应机制如图解 10.68 所示。



图解 10.67　四(2-甲基-5-取代噻吩-3-基)乙烯的光致变色与电致变色反应



图解 10.68　化合物 **160** 和 **160c** 的光致和电致变色反应

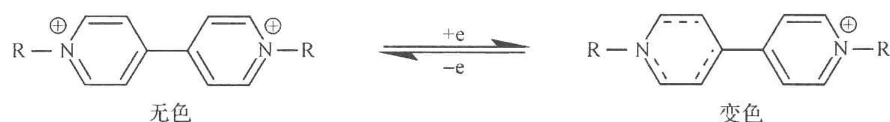
通过上面的讨论至少说明两个问题。第一,分子结构不同,化合物的电致变色性质有很大的区别;第二,分子结构不同,化合物的电致变色机制也会不同。

10.3.2　螺噁嗪类双功能材料

螺噁嗪类光致变色材料及其性能在本章 10.1 节已做过详细讨论。伴随着光电子技术的发展和应用的需求,多重变色材料研究与开发已成为一个具有实际应用价值和重要的理论意义的研究课题。

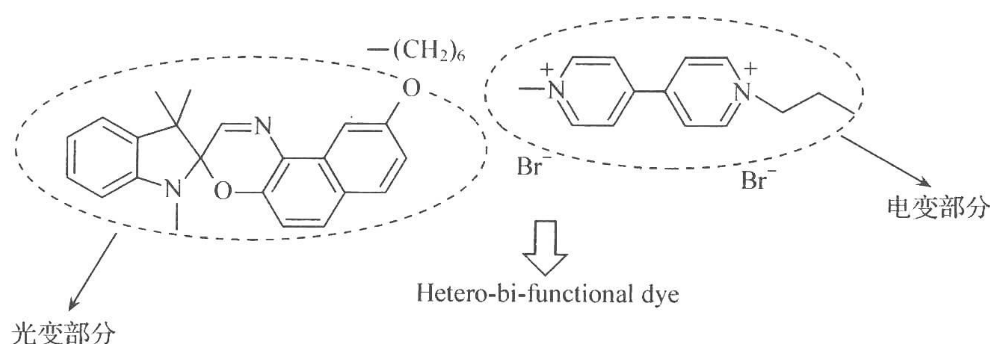
紫精类染料已经研究多年,它是一类既具有光致变色性质又具有氧化还原特性的染料。Son 等[423,424]开展了螺噁嗪与紫精类通过共价键键合在一个分子中的研究工作。

紫精类是一类含双正离子的染料。可以与其他物种或电化学还原方法生成离子自由基,染料则由无色变为蓝色。其氧化还原反应如图解 10.69 所示。



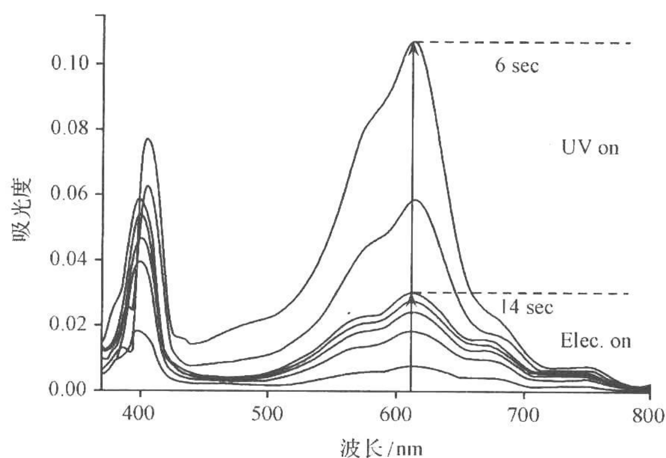
图解 10.69　紫精类的氧化还原反应

他们所合成的螺噁嗪联紫精类双功能变色染料的结构如化合物 **161**。



螺噁嗪联紫精类杂化双功能变色染料　**161**

图解 10.70 给出了化合物 **161** 的电致变色与光致变色结果。用 2V 的电压连续作用到底物，首先紫精被还原为单正离子自由基，其最大吸收为 605nm，该吸收带逐步增加直到稳态。然后再以紫外光照射，这时螺噁嗪开环形成部花菁类染料，围绕 605nm 的吸收带急剧增长。从吸收光谱图仔细分析，前后两部分的曲线形状是有所不同的，说明最终曲线是两种成色组分的混合形成。

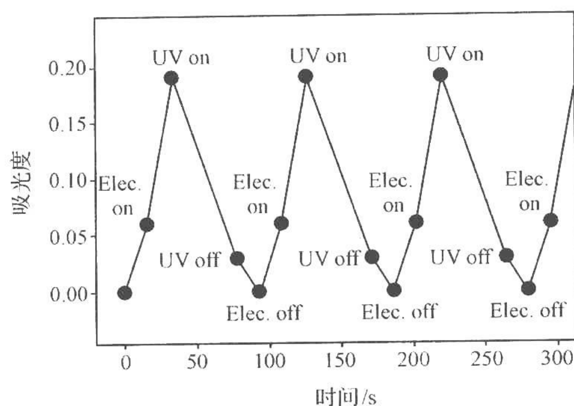


图解 10.70　化合物 **161** 的电致变色与光致变色结果

将这种变色后的杂化双功能染料放置暗处，可见区的吸收逐步消退。以 605nm 为检测波长，动力学分析得到两个一级动力学常数，分别为 0.1119 和 0.3611。

化合物 **161** 的电致变色与光致变色行为具有很好的重复性和抗疲劳性。结果如图解 10.71所示。

总之，光致变色与电致变色双功能材料的研究虽然刚刚开始几年，但是已经引起世人关注。作者深信，这种多功能光致变色与电致变色材料必将成为光电子材料和技术领域中的重要研究方向之一。



图解 10.71　DMSO 中化合物 **161** 在 605nm 处的电致变色与光致变色行为与热褪色过程

10.4　光致变色与电致变色材料的应用

光致变色与电致变色材料具有广泛的和潜在的应用及其前景。特别是在光信息存储与显示;光滤过器与防护;生物识别与改性等材料和光电子器件等领域中。

1) 光信息存材料与器件

本小节所涉及的内容将在第 14 章中做更详细讨论。

光致变色与电致变色化合物作为可擦重写光存储材料的研究是近些年来光电子领域中研究的热点之一。Hershberg 最先提出光致变色反应构成了一种记忆模型,有可能用于数据存储,Heller 等[425]总结了光致变色化合物作为可擦重写光信息存储材料的基本要求。作为光存储材料必须解决的 5 个主要课题分别是:① 在室温下的热稳定性;② 光写入和擦除过程中的高敏感性;③ 良好的抗疲劳性;④ 敏感波长与激光器的匹配;⑤ 无破坏性或低破坏性读出。

近年来,围绕俘精酸酐等光致变色化合物在光信息存储中的应用研究取得了很大的进展,而且有些已达到或接近实用要求。例如,俘精酸酐光致变色物质可用于信息记录和全息术[426]。光致变色 2,4,5-三苯基咪唑二聚物被用于产生全息图像的光诱发剂[427,428]。偶氮苯在液晶介质中的顺反异构化反应可用作光记录材料。在向列相和胆甾醇相中共价键结合到玻璃上的偶氮苯能记录稳定的影像,在暴露于太阳光时,具有极好的分辨率,所以可用于产生全息图像[429]。在此研究的基础上,进一步的研究则将光致变色分子,如偶氮苯、螺吡喃[430]或俘精酸酐[431]与聚合物或液晶聚合物结合。这种复合材料也用于非破坏性光学"读出"体系[430~432]或用于全息记录中[429]。非线性光学记录过程是基于光致变色分子的双光子激发过程,螺吡喃已被用于非破坏性"写入和读出"体系[433]。

樊美公等[434]用吡咯俘精酸酐,分别采用甩胶法和真空镀膜法制备了光盘样盘并进行了测试,样盘结构如图 10.46 所示。成色和消色过程分别用紫外光和 632.8nm He-Ne 激光器照射,此样盘经数百次写入/擦除循环后,未见光敏感性和其他性能的明显变化。

实际应用中存在的难题之一是非破坏性读出。Yokoyama 等[435]发现俘精酸酐呈色体的消色量子产率依赖于光波频率。利用这一性质可以实现非破坏性读出,当用波长超过 750nm 的光照射时,消色量子产率几乎为零。但呈色体在此光谱区仍有相当的吸收强

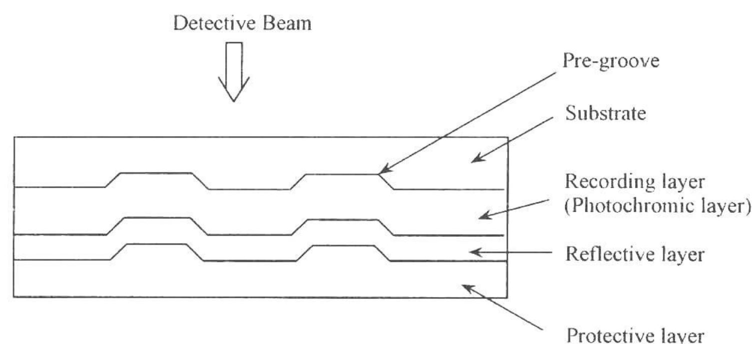


图 10.46 俘精酸酐光盘样盘结构

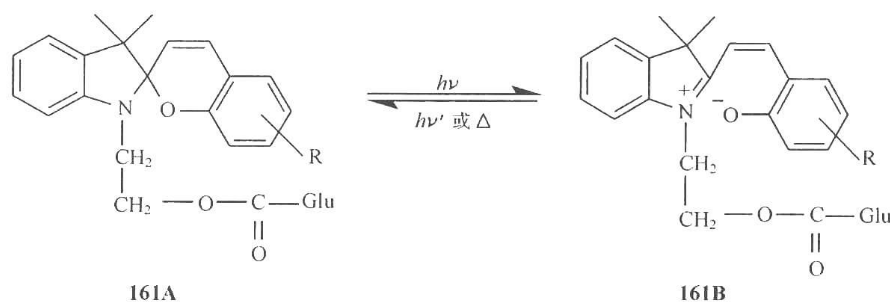
度可供检测。第二种方法是用液晶俘精酸酐[436]作为光记录介质，利用它的各向异性性质及光照前后的折射指数的差异给俘精酸酐的应用提供了一种新的检测手段。第三种方法则是设计一种具有消色阈值的光致变色化合物，例如，呋喃俘精酸酐的皮秒闪光光解研究表明呈色体激发态的开环反应存在一个小的活化势垒[428]。

中国科学院理化技术研究所与清华大学合作以俘精酸酐类记录介质开展了多色多阶斑点式数字光存储研究。在一个光存储位点，进行了 3 种不同波长和至少 4 个灰阶的实验研究，结果表明，其存储密度大大提高。

中国科学院理化技术研究所与西安光机所合作，开展了双波长平行光存储和全息光存储试验，取得了令人鼓舞的研究成果。

2）生物分子活性的光调控

生物大分子的生理活性与特定的空间结构有着密切的关系，其空间结构的微小变化必将影响到生理活性的改变。将光致变色化合物连接到生物分子材料上，实现生物分子的结构与功能的光调控。将光致变色化合物利用反应活性基团（如 COOH 或 OH 或 NH_2）连接到多肽上[451~459]，则形成光活性生物大分子，如图解 10.72 所示。



图解 10.72 光活性生物大分子的光致变色

化合物 **161** 在光的作用下，进行光致变色，发生开环或闭环的结构变化，从而引起多肽链的空间结构的改变。Natarjan[437]研究了通过光致变色反应加速多聚谷氨酸链由 α-螺旋结构向卷曲结构的转变，实现结构的光调控。Willner 等[438,439]报道了以光调控酶催化反应分别由噻吩俘精酰亚胺和螺吡喃修饰的伴刀豆酶 A（Concanavalin A）**162** 和 **163** 及其光调控下对（4-硝基苯基）α-D-吡喃甘露糖 **164** 的亲和作用和催化作用。



162　　163　　164

3）光致变色超分子

超分子化学及光功能材料是近年来人们关注的重要课题之一。利用螺环化合物光致变色过程中结构的变化，可实现分子识别过程的光调控[440]。例如，将螺环化合物与冠醚类，环糊精或其他可配位基团连接形成具有光开关功能的离子传导体[441~445]，如图解 10.73所示。

165a　　165b

图解 10.73　光致变色超分子反应

4）光计算与逻辑门设计

光化学双稳态可以通过光致变色反应实现，原则上可适用于 0、1 双进制运算的计算过程，因此在国内外公认的高技术项目——光计算机的研制中，光致变色物质不仅在存储元件而且在运算元件中都将具有广泛的应用可能性。利用聚乙炔型的一维导体（“分子线”）与适当的分子开关配合，例如水杨醛缩苯胺，可能制造微机芯片，这种芯片的信息存储容量可望大大超过普通芯片的容量。这种技术可用于设计新一代的具有纳米量级的记录元件的高性能计算机[446~450]。

利用光致变色材料开展光学逻辑们的研究最近几年来也成为热门研究课题之一。Raymo 等[451]利用螺吡喃的光致变色与致变色性质；萘、蒽和四并苯的荧光发射特性以及彼此能量转移关系完成了三输入和三输出的逻辑门设计。

5）露光计

Hellller[452]和 Scaiano 等[453]研究了 Aberchrome **540**（化合物 **22**）的光反应性质，发现 Aberchrome**540** 既可以作为稳态测量的露光计，也可用于快速过程中光反应量子产率的测量。在紫外光照下，在甲苯中室温下的光成色量子产率为 0.20，此数值在 313～316nm 区域与激发波长无关，与之相对照的是光漂白过程则依赖于温度和激发波长的变化，在一定温度下，消色量子产率与波长成线形关系，当用 494nm 光照时，消色量子产率为 0.059。

6）防护、装饰、伪装与防伪和质量检测材料

利用光致变色材料对光辐射的敏感性，当光照射时变色形成保护层，从而隔断因直接照射而造成的伤害，如变色眼镜、防晒霜等。目前在美国，已利用有机光致变色材料制作的变色眼镜[290,292]。目前，在国际市场上有机光致变色眼镜已占变色镜市场的90%以上。光致变色服装也在市场上开始流行。

美国从20世纪60年代就开始了伪装方面的研究工作，研究的主要目的是在太阳能的作用下将暴露目标变为同环境类似的颜色，主要进行了3方面的研究工作：第一，变色伪装服；第二，固定工事或活动目标如坦克的伪装涂料；第三，吸收红外光的变色材料。

作为防伪和鉴伪材料近年来国内外也开展了很多研究。例如，可在商标印制中加入特殊的光致变色物质制作防伪商标，一般不易发现，但用特定波长的光照射即可显影以资鉴定真伪。

光致变色材料还可以用于产品的质量检测。例如，在冷藏保鲜食品的包装盒上涂上对温度敏感的光致变色物质，在低温下光照变色，如果食品一直保存在低温，在食品保鲜期内不会变色，如果冰箱失灵或保管不当则使光致变色物质呈色，从而对食品的新鲜程度提出质疑。

7）智能材料研制

电致变色材料应用于汽车玻璃已开始研究与开发。建筑物用于"智能窗玻璃"用无机氧化物已有实际意义，由于成本太高受到置疑。Sage电致变色材料公司[30]发展的萨格玻璃（SageGlass）已在加利福尼亚州奥克兰（Oakland）和美国国家可再生能源试验室（NREL）的办公室试用智能窗玻璃。

将光致变色与电致变色性质相结合，则可以研制全天候智能材料。这种材料在智能窗和"变色龙"防伪涂料中将会具有重要的理论意义和应用前景。

参考文献

[1] 樊美公等. 光化学基本原理与光子学材料科学：第十一章. 北京：科学出版社，2001

[2] 樊美公. 光致变色与光子器件. 化学进展，1997，(9)：170

[3] Harris L, Kaminsky J, Simard R G. The absorption spectrum of malachite green leucocyanide and mechanism of the dark reaction after photolysis. J Am Chem Soc, 1935, 57: 1151

[4] Calvert J G, Rechen H J L. Precision actinometry at low light intensities with malachite green leucocyanide. J Am Chem Soc, 1952, 74: 2101

[5] Gheorghiu C V, Mate V. Phototropy of ethylenic ketone semicarbazones and phenylhydrazones. Bull Soc Chim Fr, 1939, 6: 1324

[6] Gheorghiu C V, Arwentiew B. Condensation of methyl isobutyl ketone with anisalidehyde II. Phototropy of semicarbazones of ethylenic ketones. Bull Soc Chim Fr, 1930, 47: 195

[7] Gheorghiu C V. The Phototropy of semicarbazones of ethylenic ketones, III. Thiosemicarbazones and δ-phenylsemicarbazones. Bull Soc Chim Fr, 1934, 1: 97

[8] Fischer E, Hirshberg Y. Formation of colored forms of spirans by low-temperature irradiation. J Chem Soc, 1952, 4522

[9] Hirshberg Y, Fischer E. Low-temperature photochromism and its relation to thermochromism. J Chem Soc, 1953, 629

[10] Hirshberg Y, Fischer E. Multiple reversible color changes initiated by irradiation at low temperature. J Chem Phys, 1953, 21: 1619
[11] Hirshberg Y, Fischer E. Photochromism and reversible multiple internal transition in some spiropyrans at low temperature. Part 1. J Chem Soc, 1954, 297
[12] Hirshberg Y, Fischer E. Photochromism and reversible multiple internal transition in some spiropyran at low temperature. Part 2. J Chem Soc, 1954, 3129
[13] Hirshberg Y, Fischer E. Photochromism in some spiropyrans. Part III. The extent of phototransformation. J Chem Soc, 1961, 156
[14] Heiligman-Rim R, Hirshberg Y, Fischer E. Photochromism in some spiropyrans. Part IV. Evidence for the existence of several forms of the colored modification. J Phys Chem, 1962, 66: 2465
[15] Hirshberg Y. Reversible formation and eradication of colors by irradiation at low temperature, A photochemical memory model. J Am Chem Soc, 1956, 78: 2304
[16] Porter G. Die Blitzlicht photolyse and einige ihner Anwendungen (Nobel-Vortrag). Angew, Chem, 1968, 80: 882
[17] Norrish R G W, Porter G. Chemical reactions produced by very high light intensities. Nature(London), 1949, 164: 658
[18] Heller H G. The development of photochromic compounds for use in optical information storage. Chemistry and Industry, 1978, 18: 193
[19] Brown G H. Photochromism. New York: Wiley-Interscience, 1971
[20] Durr H, Bouas-Laurent H. Photochromism: Molecules and Systems. Amsterdam: Elsevier, 1990
[21] Crano J C, Gugliemitti. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. New York: Plenum Press, 1998
[22] Durr H, Bouas-Laurent H. Photochromism: Molecules and Systems (revised edition). Amsterdam: Elsevier, 2003
[23] Day J H. Thermochromism. Chem Rev, 1963, 63: 65
[24] Daehne S, Wiss Z. Photochromism of organic compounds. Photogr Photophys Photochem, 1969, 62: 183
[25] Weis L D, Evans T R, Leermaker P H. Electronic spectra and photochemistry of adsorbed organic molecules. VI. Binding effects of silica as a mechanistic probe in systems of photochemical interest. J Am Chem Soc, 1968, 90: 6115
[26] Gehrtz M, Brauchle C. Photophysics, photochemistry, kinetics and mechanism of the photochromism of 6′-nitroindolinospiropyran. J Am Chem Soc, 1982, 104: 2094
[27] Lenoble C, Becker R S. Photophysics, photochemistry, kinetics and mechanism of the photochromism of 6′-nitroindolinospiropyran. J Phys Chem, 1986, 90: 62
[28] Braslavsky S E, Holzwarth A R, Schaffner K. Solution conformations, photophysics and photochemistry of bile pigments; Bilirubin and bilivendin dimethyl esters and related linear tetrapyrroles. Angew. Chem In Ed Engl, 1983, 22: 656
[29] 张新宇. 北京大学博士研究生学位论文. 1993
[30] Bohne C, Fan M G, Li Z J et al. Photochromic processes in spiro (1, 3, 3-trimethylindolino-2, 2′-naphth[1, 2-b]-1, 4-oxazine) studied using two-laser two-color techniques. J Chem Soc Chem Commun, 1990, 571
[31] Bohne C, Fan M G, Li Z J et al. Laser photolysis studies of photochromic processes in spirooxazines: solvent effects on photomerocyanine behavior. J Photochem Photobiol A: Chem, 1992, 66: 79

[32] Zhang X Y, Jin S, Ming Y F et al. Substituent effect on the photochromism of indolinospirooxazines. J Photochem Photobiol A: Chem, 1994, 80: 221
[33] Manring L E, Peters K S. Picosecond dynamics of photodissociation of triarylmethanes. J Phys Chem, 1984, 88: 3516
[34] Jones G, Goswami K. Photoreduction of crystal violet in isopropyl alcohol. Mechanism involving a leuco ether derivative and dye ion pairs. J Phys Chem, 1986, 90(21): 5414～5419
[35] Allen N S, Mohajerani B, Richards J J. Photofading of basic triphenylmethane dyes: evidence for electron transfer. Dyes Pigm, 1981, 2: 31
[36] Kuramoto N, Kitao T. The contribution of singlet oxygen to the photofading of triphenylmethane and related dyes. Dyes Pigm, 1982, 49
[37] Cristol S J, Bridel T H. Organic photochemistry. *In*: Padwa A. New York: Dekker, 1983, 327
[38] Coraoar G R, Cescon L A, Dessauer R, et al. Properties of triarylimidazolyl radicals and their dimmers. J Org Chem, 1971, 36(16): 2262～2267
[39] Cohen R L. Substituent effects on the reactivity of triarylimidazolyl free radicals toward tris(2-methyl-4-diethylaminophenyl) methane. J Org Chem, 1971, 36(16): 2280～2284
[40] MacLachlan A, Riem R H. Biimidazole-sensitized photooxidation of leuco triphenylmethane dyes. J Org Chem, 1971, 36(16): 2275～2280
[41] Senier A, Shepheard F G. Salicylidene-m-toluidene, a new phototropic compounds, Salicylideneamines: salicylamines. J Chem Soc, 1909, 95: 1943
[42] Cohen M D, Schmidt G M J. Topochemistry I. A survey J Chem Phys, 1962, 66: 2242
[43] Cohen M D, Flavian S. Topochemistry XXVII. The luminescence of crystalline N-salicylideneanilines and related anils. J Chem Soc, 1967, 13: 334
[44] Lewis J W, Sandorfy C. An infrared study of the photoisomerization of N-benzylideneaniline. Can J Chem, 1982, 60: 1720
[45] Kelly, McArdle J M, Maunder C B et al. Photochemistry and Polymer Systems. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1993, 145
[46] Gegiou D, Muszkat K A, Fischer E. Temperature dependence of photoisomerization. V. Effect of substituents on the photoisomerization of stilbenes and azobenzenes. J Am Chem Soc, 1968, 90(15): 3907～3918
[47] Mallory F B, Mallory C W, Stephanie S E. Formation of a dinaphthanthracene by a stilbene-like photocyclization. Tetrahedron Letts, 1985, 26(32): 3773～3776
[48] Mallory F B, Mallory C W. Organic Reactions (New York), 1984, 30: 48
[49] Ball P, Nicholls C H. Photochromism of the azo tautomer of 4-phenylazo-1-naphthol and its o-methyl ether in solvents and polymer substrates. Dyes and Pigm. , 1985, 6(1): 13～25
[50] Shinkai S, Ogawa T, Kusano Y. Photoresponsive crown ethers. 4. Influence of alkali metal cations on photoisomerization and thermal isomerization of azobis(benzocrown ethers). J Am Chem Soc, 1982, 104(7): 1960～1967
[51] Labsky J, Mikes F, Kalal J. Effect of spacer on the isomerization of bound azobenzene in soluble polymers. Polym Bull, 1981, 4(12): 771
[52] Birge R R. Photophysics of light transduction in rhodopsin and beteriorhopsin. Ann Rev Biophys Bioeng, 1981, 10: 315
[53] Fiebert F. Spectroscopy of Biological Molecules (Sandorfy C, Thiophanides T eds). Holland: D. Reidel Publishing Co, Dordrecht, 1984, 347

[54] 樊美公,周亚琳,刘小云. 靛蓝衍生物的光异构化. 感光科学与光化学,1983,1:45
[55] Schmidt R, Drews W, Braner H P. Wavelength-dependent or photoreversible photochromic systems. J Phys Chem, 1983, 86: 4909
[56] Irie M, Mohri M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives. J Org Chem, 1988, 53(4): 803~808
[57] Irie M, Sayo K. Solvent effects on the photochromic reactions of diarylethene derivatives. J Phys Chem, 1992, 96(19): 7671~7674
[58] Irie M, Miyatake O, Uchida K. Blocked photochromism of diarylethenes. J Am Chem Soc, 1992, 114(22): 8715~8716
[59] Irie M, Miyatake O, Uchida K et al. Photochromic Diarylethenes with Intralocking Arms. J Am Chem Soc, 1994, 116(22): 9894~9900
[60] Huang Z N, Jin S, Fan M G. The intramolecular coupling reaction of 1, 6-bis(1-alkyl-2-methylindol-3-yl)hexane-1, 6-dione induced by low-valent Titanium. Chin Chem Letts, 1997, 8: 7
[61] Fan M G, Sun X D, Liang Y C et al. Acidichromism of photochromic spirooxazines. Mol Cryst Liq Cryst, 1997, 298: 29
[62] Liang Y C, Ming Y F, Fan M G et al. Acidichromism of indolinospirooxazines in isopropanol. Sci In China(B), 1997, 40: 535
[63] Sun X D, Fan M G, Meng X J et al. Acidichromic effects in spiro [1, 3, 3-trimethylindolo-2, 3′-naphth[1, 2-b]-1, 4-oxazine], a photochromic compound I, Absorption characteristics. J Photochem Photobiol A: Chem, 1997, 102: 213
[64] 梁永超,明阳福,樊美公等. 吲哚啉萘并噁嗪在异丙醇中的酸致变色研究. 中国科学(B),1997,27:63
[65] Whittall J. 4n+2 Systems: Fulgides, in Photochromism: Molecules and Systems. (Durr H and Bouas-Laurent H eds.), Amsterdam: Elsevier, 1990, 467
[66] Whittall J. Fulgides and Fulgimides-a promising class of photochromes for application, in Applied Photochromic Polymer Systems, (Mcardke C B ed.) New York, 1991, 80
[67] Heller H G, Elliot C C, Koh K et al. The design and development of photochromic systems for commercial applications. Spec Publ-R Soc Chem, 1993, 125: 156
[68] Yokoyama Y. Fulgides for memories and switches. Chem Rev, 2000, 100(5): 1717~1740
[69] Stobbe H. A product of the action of light on diphenylfulgide and polymerization of phenylpropiolic acid. Ber, 1907, 40: 3372
[70] Santiago A, Becker R S. Photochromic fulgides. Spectroscopy and mechanism of photoreactions. J Am Chem Soc, 1968, 90(14): 3654~3658
[71] (a) Heller H G, Szewczyk M. Synthesis, stereochemistry and isomerization of phenylethylidene succinic esters and related compounds. J Chem Soc Perkin Trans I, 1974, 1483. (b) Darcy P J, Heller H G, Patharakorn S et al. Photochromic systems. Part 1. Photochemical studies on (E)-2-isopropylidene-3-[1-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl) ethylidene] succinic anhydride and related compounds. J Chem Soc Perkin Trans I, 1986, 315
[72] Hart R J, Heller H G, Salisbery K. Photochemical rearrangement of some photochromic fulgides. Chem Commun, 1968, 1627
[73] Heller H G, Szewczyk M. Overcrowded molecules. Part X. Photoreactions of photochromic (-phenyl-ethylidene) (substituted methylene) succinic anhydrides. J Chem Soc Perkin Trans I, 1974, 1487

[74] Yokoyama Y, Serizawa T, Suzuki S et al. Fulgenolides thermally irreversible photochromic lactones with quantum yields of photoreactions. Chem Letts, 1995, 17
[75] Yokoyama Y, Sugiyama K, Yamada S et al. Fulgenates. A new class of fulgide-related irreversible photochromic systems. Chem Letts, 1994, 749
[76] Johnson W S, Daub G H. The Stobbe Condensation, Organic Reaction 6. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1987, 1～73
[77] Kiji J, Okane T, Kitamura H et al. Synthesis and photochromic properties of fulgides with t-butyl-substituent on the furyl or thienyl methylidene moiety. Bull Chem Soc Jpn, 1995, 68: 616
[78] Freudenberg K, Kempermann T. Fulgenic acid and their reduction products. Annales, 1957, 602: 184
[79] Cohen M D, Kaufman H W, Sinnreich D et al. Photoreactions of di-p-anisylidene fulgide (di-p-anisylidene succinic anhydride). J Chem Soc (B), 1970, 1035
[80] Boeyens J C A, Denner L, Perold G W. Rotamers and isomers in the fulgide series. Part 2. Sterochemistry and conformational analysis of bis-(p-methoxybenzylidene) succinic anhydrides by X-ray crystallography and molecular mechanics. J Chem Soc Perkin Trans, II, 1988, 1999
[81] Boeyens J C A, Denner L, Perold G W. Rotamers and isomers in the fulgide series. Part 1. Sterochemistry and conformational analysis of bis-(3, 4-dimethoxybenzylidene) succinic anhydrides by X-ray crystallography and molecular mechanics. J Chem Soc Perkin Trans, II, 1988, 1749
[82] Boeyens J C A, Allen C C, Perold G W. Rotamers and isomers in the fulgide series. Part 3. Structure of the bis-(4-methoxybenylidene) succinic anhydrides. J Chem Soc Perkin Trans, II, 1993, 161
[83] Davidse P A, Dillen J L M, Heyns A M et al. Photochromic systems. Part 1. Structural and spectroscopic study of photochemically active products of Stobbe condensation 2, 3-dibenylidene succinic aicd and its anhydride. Can J Chem, 1990, 68: 741
[84] Kaftory K. Photochromic and thermochromic compounds. I. Structure of (E) and (Z) isomers of 2-isopropylidene-3-[1-(2-methyl-5-phenyl)-3-thienylethylidene] succinic anhydrideand the photoproduct 7, 7a-dihydro-4, 7, 7, 7a-tetramethyl-2-phenylbenzo[b] thiophene-5, 6-dicarboxylic anhydride (P). Acta Cryst C40, 1984, 1015
[85] Ulrich K, Port H. Optical investigation of the valence isomerization of fulgides. J Mol Struct, 1990, 218: 45
[86] Yoshioka Y, Tanaka T, Sawada M et al. Molecular and crystal structure of E- and Z-isomers of 2, 5-dimethyl-3-furyl ethylidene (isopropylidene) succinic anhydride. Chem Letts, 1989, 19
[87] Hart R J, Heller H G, Megit R M et al. Overcrowded molecules. Part XIII. Thermally stable photochromic systems involving (E)-2-isopropylidene-3-(naphthylene) succinic anhydrides and N-phenylimides. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1975, 2227
[88] Heller H G, Megit R M. Overcrowded molecules. Part IX. Fulgide-free photochromic systems involving (E)-2-isopropylidene-3-(methsitylmethylene)-succinic anhydride and N-phenylimide. J Chem Soc Perkin Trans I, 1974, 923
[89] Darcy P J, Hart R J, Heller H G. Overcrowded molecules. Part 14. Photochromic systems involving (Z)-1-methylpropylidene (diphenylmethylidene) succinic anhydride and (E)-3, 5-dimethoxybenzylidene (alkyl-substituted methylene) succinic anhydrides. J Chem Soc Perkin Trans, I, 1978, 571
[90] Heller H G, Oliver S, Shawe M. Overcrowded molecules. Part 17. Thermal reaction of (-phenyle-

thylidene) (substituted methylene) succinic anhydrides. J Chem Soc Perkin Trans, I, 1979, 154

[91] Tomoda A, Kaneko A, Tsuboi H et al. Effect of two electron-donating substituent on photochromism of aryl fulgide, 2-(2, 6-dimethyl-3, 5-substituted benzylidene)-e-isopropylidene succinic anhydride. Bull Chem Sic Jpn, 1992, 65: 2352

[92] Sun Z Y, Hosmane R S, Tadros M et al. Photochromism of fulgides and steroelectronic factora: synthesis of (E)-4(3)-adamantylidene-(5) dicyanomethylene-3(4)[1-(2, 5-dimethylfurryl) ethylene] tetrahydrofuran-one 4 and 4a and (e)-4-A damantylidene-3-[2, 6-dimethyl-3, 5-bis(p-diethylaminostyryl) benzyludene] tetrahydrofuran-2, 5-dione 10. J Hetercyclic Chem, 1995, 32: 1819

[93] Kumar V A, Venkatesan K. Studies on photochromism of a thermally stable fulgide in the crystalline state: X-ray crystallographic investigation of (E)-2-isopropylidene-3-(1-naphthylmethylene) succinic anhydride. Acta Cryst, 1993, B49: 896

[94] Goldschmidt S, Riedle R, Reichard A. Bisbiphenylene fulgides and the cleavage of bisbiphenylene fulgenic acid to optically active components. Ann, 1957, 604: 121

[95] Heller H G, Jottaway M. Intramolecular [4+4] photocycloaddition reactions of the photochromic compounds, 3, 4-bis(9-anthryl methylene)-tetrahydrofuran-2, 5-dione and its 5-dicyanomethylene derivatives. J Chem Soc Chem Commun, 1995, 479

[96] McCabe R W, Parry D E, Saberi S P. Organometallic fulgides. Part 1. Synthesis and photochemistry of ferrocenyl fulgides [ferrocenyl ethylidene (isopropylidene) succinic anhydrides]. J Chem Perkin Trans. I, 1993, 1023

[97] Stobbe H, Fulgides I. Relations between colore and contribution of the fulgides. Ann, 1911, 380: 21

[98] Heller H G, Oliver S N. Photochromic heterocyclic fulgides Part 1. Rearrangement reactions of (E)-α-3-furrylethylidene (isopropylidene) succinic anhydrides. J Chem Perkin Trans, I, 1981, 197

[99] Darcy P J, Heller H G, Strydom P J et al. Photochromic heterocyclic fulgides Part 2. Electrocyclic reactions of (E)-2, 5-dimethyl-3-furylrthylene (alkyl substituted methylene) succinic anhydrides. J Chem Soc Perkin Trans. I, 1981, 202

[100] Heller H G, Langan J R. Photochromic heterocyclic fulgides. Part 3. The use of (E)-(2, 5-dimethyl-3-furylethylene) (isopropylidene) succinic anhydride as a simple convenient chemical actinometer. J Chem Soc Perkin Trans, II, 1981, 341

[101] Heller H G. New fatigue-resistant organic photochromic materials. *In*: Bamfield P. Fine Chemical For The Electronics Industry. London: Royal Soc Chem, 1986. 120～135

[102] Wintgens V, Johnston L J, Scaiano L C. Use of a photoreversible fulgides as an actinometer in one- and two-laser experiments. J Am Chem Soc, 1988, 110: 511

[103] Heller H G. Organic fatigue-resistant photochromic imaging materials. IEE proceedings, 1983, 130(1): 209

[104] Glaze A P, Harris S A, Heller H G et al. Photochromic heterocyclic fulgides. Part 4. 1. Thermal and photochromic reactions of (E)-isopropylidene-[-(2-and 3-thienyl ethylene) succinic anhydrides and related compounds. J Chem Soc Perkin Trans. I, 1985, 957

[105] Yokoyama Y, Goto T, Inoue T et al. Fulgides as efficient photochromic compounds role of the substituent on furyl alkylidene moiety of furyl fulgides in the photoreaction. Chem. Letts. , 1988: 1049

[106] Yokoyama Y, Zwai T, Kera N et al. Steric effect of alkylidene groups of furyl fulgides on the photochromic behaviour. Chem Letts, 1990, 263

[107] Yokoyama Y, Inoue T, Yokoyama M et al. Effects of bulkiness of substituent on quantum yields of photochromic reactions of furyl fulgides. Bull Chem Soc Jpn, 1994, 67: 3297
[108] Glaze A P, Heller H G, Whittall J. Photochromic heterocyclic fulgides. Part 7. (E)-adamantylidene-[1-(2, 5-dimethyl-3-furyl) ethylidene] succinic anhydrides: Model photochromic compounds for optical recording materials. J Chem Soc Perkin Trans, II, 1992, 591
[109] Heller H G. Chemistry of Functional Dyes. 1989, 267
[110] Heller H G. Novel photochromic compounds, WO 91/01312, PCT/GB 1991, 90/01118
[111] Tomoda A, Kaneko A, Tsuboi H et al. Photochromic heterocyclic fulgides. Part IV. Relationship between chemical structure and photochromic performance. Bull Chem Soc Jpn, 1993, 66: 330
[112] Ulrich K, Port H, Bauerle P. Photochromic thiophene fulgide absorption spectra and kinetics of photochemical isomerizations. Chem Phys Letts, 1989, 155: 437
[113] Ulrich K, Port H, Wolf H C et al. Photochromic thiophene fulgides photokinetics of two isopropylidene derivatives. Chem Phys, 1991, 154: 131
[114] Konishi H, Iwasa A, Kudo S et al. Synthesis and properties of long alkyl chain substituted thienyl fulgides. Chem Express, 1990, 5(7): 481
[115] Effenberger F, Wonner J. Darstellung and photochromic eines (anthyl vinyl) thiophenfulgides. Chem Ber, 1992, 125: 2583
[116] Tomoda A, Kaneko A, Tsuboi H et al. Photochromic of heterocyclic fulgides. Bull Chem Soc Jpn, 1992, 65: 1262
[117] Minkin V I, Medyantseva E A, Lyashik T et al. Photochromic fulgides of indole series, Khim. Geterosikl Soedin, 1986, 11: 1569 (Chem. Abst. 1987, 107: 58780)
[118] 王焕忠.北京理工大学博士论文,1989
[119] 李云政.北京理工大学博士论文,1990
[120] Matsushima R, Kaneko A, Tomoda A et al. Photochemical fatigue resistance and thermal stabilities of heterocyclic fulgides, in PPMA film. Bull Chem Soc Jpn, 1988, 61(10): 3569
[121] Yokoyama Y, Kurita Y. Synthesis and photoreactions of photochromic fulgides. J Syn Org Chem Jpn, 1991, 49(5): 364
[122] Wang F, Wang H Z, Li Y Z et al. Synthesis and crystal structure of azafulgides. Acta Chimica Sinica Engl Ed, 1989, 4: 349
[123] 范广裕,王焕忠,崔秀山等. 1,2-二甲基-3-吲哚甲叉(异丙叉)丁二酸酐(1)和 1,2-二甲基-3-吲哚乙叉(异丙叉)丁二酸酐(2)的晶体结构. 物理化学学报,1992,8(4):545
[124] Yokoyama Y, Kurita Y. Photochromic properties of fulgides. Dyestuffs Chemicals, 1992, 37(6): 143
[125] Yokoyama Y, Kurita Y. Photochromic fulgides applicable to optical information storage, discovery of new nondestructive readout method. J Chem Soc Jpn Chem Indus Chem, 1992, 998
[126] Yokoyama Y, Tanaka T, Yamane T et al. Synthesis and photochromic behavior of 5-substituted indolylfulgides. Chem. Letts., 1991, 1125
[127] Uchika S, Yamada S, Yokoyama S et al. Steric effect of substituent on the photochromism of indolylfulgide. Bull Chem Soc Jpn, 1995, 68: 1677
[128] Yokoyama Y, Kurita Y. Photochromism of fulgides and related compounds. Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 246: 87
[129] Heller H G. Photochromic 3-pyrryl fulgides and fulgimides, EP, 1986, 0190016
[130] Harris S A, Heller G H, Oliver S N. Photochromic heterocyclic fulgides. Part 5. Rearranmetent

reactions of (E)-1, 2, 5-trimethyl-3-pyrryl ethylidene (isopropylidene) succinic anhydride and related compounds. J Chem Soc Perkin Trans I, 1991, 3259

[131] (a) Yu L H, Ming Y F, Zhao W L et al. Absorption spectra and photoisomerization kinetics of photochromic pyrryl fulgides. J Photochem Photoboil A: Chem, 1992, 63: 235;
(b) Yu L H, Ming Y F, Fan M G. Studies on the photochromic mechanism of 1, 2-dimethyl-5-phenyl-3-pyrryl succinic anhydride. Res Chem Intermed, 1993, 13: 829

[132] Yu L H, Ming Y F, Fan M G. Synthesis and photochromic properties of pyrryl substituted heterocyclic fulgides. Chin Chem Letts, 1993, 4(3): 199

[133] 于联合,明阳福,赵伟利等。吡咯取代的杂环俘精酸酐的合成及溶剂对吸收光谱的影响。有机化学,1993,13:590

[134] Yu L H, Ming Y F, Zhao W L et al. Studies on the photochromic mechanism and applications of pyrryl-substituted fulgides. Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 246: 49

[135] Yu L H, Ming Y F, Zhang X Y et al. Nanosecond laser photolysis studies of photochromic process in pyrryl fulgides. J Photochem Photoboiol A: Chem, 1993, 74: 37

[136] 于联合,明阳福,樊美公. 杂环俘精酸酐与 TCNQ 之间的电荷转移反应研究. 科学通报,1993,38(21):1775

[137] Yu L H, Ming Y F, Fan M G. Synthesis and X-ray structure of a new pyrryl-substituted photochromic fulgide. Chin Chem Letts, 1995, 6(4): 297

[138] Suzuki H, Tomoda A, Ishizuka M et al. Photochromism of 4-oxazolyl fulgide. Bull Chem Soc Jpn, 1989, 62: 3968

[139] Xiao J P, Han Y, Fan M G. Studies on synthesis and photochromism of a novel class of (Z)-4-oxazolylfulgimide. Chin J Chem, 2004, 22: 100～102

[140] Xiao J P, Han Y, Fan M G. Synthesis and photochromism of a novel selenazolylfulgide. Res Chem Intermed, 2004, 30: 451～457

[141] Kiji J, Okano T, Yokoyama Y et al. A convenient and general synthetic method for photochromic fuldees. Mol Cryst Liq Cryst, 2000, 344: 235～240

[142] Yokoyama Y, Sagisaka T, Yamaguchi Y. Highly diastereoselective photochromic cyclozation of a bisthienylfulgide. Chem Letts, 2000, 220

[143] 闫起强. 双杂环俘精酸酐合成、光致变色机理及其应用研究. 中国科学院研究生院博士学文论文,2003

[144] Deblauwe V, Smets G. Quantum yield of the photochromic reactions of heterocyclic fulgides and fulgimides. Makromol Chem, 1988, 189: 2503

[145] Rappon M, Ghazalli K M. Photoinduced reaction of dye in polymer media. III. Kinetics of photocoloration of aberchrome 540 in polymer matrixes. Eur Polym J, 1995, 31(3): 233

[146] Rappon M, Chuenarm A, Duggal A et al. Photoinduced reaction of dye in polymer media. I. Unnealed polymer matrixes. Eur Polym J, 1991, 27(4/5): 365

[147] Rappon M, Syvitski R T, Chuenarm A. Photoinduced reaction of dye in polymer media. II. Annealed polymer matrixes. Eur Polym J, 1992, 28(4): 399

[148] Rappon M, Ghazalli K M. Photoinduced reaction of dye in polymer media. Kinetics of photoisomerization E-Z of Aberchrome 540 in polymer matrixes. Eur Polym J, 1995, 31(12): 1185

[149] Yokoyama Y, Hayata H Ito H, et al. Photochromism of a furyl fulgides, 2-[1-(2, 5-dimethyl-3-furyl) ethylidene]-3-isopropylidene succinic anhydride in solvent and polymer films. Bull Chem Soc Jpn, 1990, 63: 1607

[150] Takeda J, Nakayama N Nagase N, et al. Intermolecular interaction of photochromic compound in solid films. Chem Phys Letts, 1992, 198: 609

[151] Hibino J, Ando E. Synthesis of amphiphilic photochromic compounds and their photochromism in Langmuir-Blodgett films. Nippon Kagaku Kaishi, 1990, 1129

[152] Hibino J, Ando E. Photochromic fulgide derivatives. 1986, JP 62242677

[153] Walz J, Ulrich K, Port H et al. Fulgides as switches for intermolecular energy transfer. Chem Phys Letts, 1993, 213: 321

[154] Rubin S, Willner I. Photoregulation of the activities of proteins. Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 246: 201

[155] Willner I, Rubin S, Wonner J et al. Photoswitching binding of substrates to proteins: photoregulated binding of D-mannopyranose to concanavalin A modified by a thiophenefulgide dye. J Am Chem Soc, 1992, 114: 3150～3151

[156] Willner I, Lion-Dagan M, Rubin S et al. Photoregulation of chymotrypsin activity in organic media: effect of bioimprinting. Photochem Photobiol, 1994, 59: 491

[157] Cabrera I, Dittrich A, Ringsdorf H. Thermally irreversible photochromic liquid crystal polymers. Angew Chem Int Ed Engl, 1991, 30: 76

[158] Yokoyama Y, Miyasaka M, Uchina S et al. Cyclic fulgenates. Enhancement of quantum yield of coloring reaction of photochromic fulgenates. Chem Letts, 1995, 479

[159] Heller H G, Hughes D S, Hursthouse M B et al. A new class of photochromic compounds exemplified by E-5-dicyanomethylene-4-(dialkyl and dicycloalkyl) methylene [1-(2, 5-dimethyl-3-furyl) and (2-methyl-5-phenyl-3-thienyl) ethylene] tetrahydrofuran-2-ones. J Chem Soc Chem Commun, 1994, 2713

[160] Sun Z, Hosmane R S. Fulgides and photochromism. Synthesis of (E)- and (Z)- dicyanomethylene-4-dicyclopropymethylene-3-[1-(2, 5-dimethyl-3-furyl) ethylene] tetrahydrofuran-2-one, tetrahedron Letts. 1995, 36: 3453

[161] Lenoble C, Becker R S. Photophysics, photochemistry, and kinetics of photochromic fulgides. J Phys Chem, 1986, 90(12): 2651～2654.

[162] Hge H D, Paetzold R. Direkte und sensibilisierte photoisomerisierung der-phenyl fulgide. J Prakt Chem, 1984, 326: 705

[163] Hge H D, Kaschke M, Khechinashvili D. Photochemistry of phenyl fulgides. XXI: ultrafast photoisomer-xzation and radiationless deactivation process in di-(4-alkoxyphenyl)-fulgides and bifluorenyl fulgides. J Photochem, 1986, 33: 349

[164] Kurita S, Kashiwagi A, Kurita Y et al. Picosecond laser photolysis studies on the photochromism of a furylfulgide. Chem Phys Letts, 1990, 171(5-6): 553～557

[165] Takeda J, Tayu T, Kurita S et al. Radiative and non-radiative decay processes of the excited state of the colored form of photochromic furylfulgide. Chem. Phys. Letts. , 1994, 220(6): 443～447

[166] Parthenopoulos D A, Rentzepis P M. Transient spectroscopy of a photochromic fulgide. J Mol Struc, 1990, 224: 297

[167] Hge H D, Drawert C, Suehnel J et al. Photochemistry of fulgides. XII. Electronic and steric substituent effects on the UV/Visible absorption spectra of phenyl fulgide. J Prakt Chem, 1984, 326: 233

[168] Hge H D. Photochemistry of phenyl fulgides. XX. Absence of activation barriers for photoisomerization reactions in the excited state of extremely sterically hindered di-(4-alkoxyphenol) fulgide

isomers. J Photochem, 1986, 33: 333

[169] 樊贵宝,明阳福,樊美公.二芳基乙烯的合成及其光致变色反应研究。有机化学,1994,14:597

[170] Uchida K, Nakayama Y, Irie M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1, 2-bis(benzo[b]thiophen-3-yl) ethene derivatives. Bull Chem Soc Jpn, 1990, 63: 1311

[171] Nakayama Y, Hayashi K, Irie M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1, 2-diselenenylethene and 1, 2-diindolylethene derivatives. J Org Chem, 1990, 55(9): 2592～2596

[172] Nakayama Y, Hayashi K, Irie M. Thermally irreversible photocyclization systems. Photoreactions of diarylethene. Bull Chem Soc Jpn., 1991, 64: 202

[173] Nakayama Y, Hayashi K, Irie M. Thermally irreversible photocyclization systems. Reversible photocyclization of non-symmetric diarylethene derivatives. Bull Chem Soc Jpn, 1991, 64: 789

[174] Irie M, Sumiya R, Sayo K et al. Photochromic diarylethene compouns for optical recording materials. 1991, JP 03135: 977

[175] Irie M, Sayo K, Sumiya R et al. Preparation of fluorie-containing diarylethene derivatives. 1991, JP 03261: 762

[176] Huang Z N, Xu B, Jin S et al. Facile synthesis of novel photochromic 1, 2-diheteroarylsubstituted cycloalkenes by titanium-induced intramolecular coupling reaction. Synthesis, 1998: 1092

[177] Huang Z N, Jin S, Ming Y F et al. Synthesis and photochromic behavior of 1, 2-bis(1-alkyl-2-methylindol-3-yl) cycloalkene derivatives. Mol Cryst Liq Cryst, 1997, 297: 99

[178] 潘桂兰.新型二芳基乙烯的合成与光致变色及性能研究.中国科学院研究生院博士学位论文.2001

[179] 韩勇.中国科学院研究生院博士学位论文.2003

[180] 樊贵宝,明阳福,樊美公.顺式-(Z)-双吡咯类乙烯衍生物的光致变色研究.中国科学(B),1995,25:1257

[181] Xu B A, Huang Z N, Jin S et al. Synthesis and photochromic mechanism of 3, 4-bis[2, 5-dimethylthiophene-3-yl]-2, 5-dihydrothiophene. J Photochem Photobiol A: Chem, 1997, 110: 359

[182] (a) Xie N, Zeng D X, Chen Y. Electrochemical switch based on the photoisomerization of a diarylethene derivative. J Electranalytical Chem, 2007, 609: 27～30; (b) Yamaguchi T, Irie M. Photochromism of bis(2-alkyl-1-benzothiophen-3-yl) perfluorocyclopentene derivatives. J Photochem Photobiol A: Chem, 2006, 178: 162～169

[183] Pu S, Liu G, Shen L et al. Efficient synthesis and properties of isomeric photochromic diarylethenes having a pyrrole unit. Org Lett, 2007, 9(11): 2139～2142

[184] Nakamura S, Irie M. Thermally irreversible photochromic systems. A theoretical study. J Org Chem, 1988, 53(26): 6136～6138

[185] Irie M. Molecular design and synthesis of photochromic diarylethene. J Org Synth Chem Jpn, 1991: 373

[186] Ramamurthy V, Venkatesan K. Photochemical reactions of organic crystals. Chem Rev, 1987, 87(2): 433～481

[187] Kobatake S, Yamada T, Uchida K et al. Photochromism of 1, 2-Bis(2, 5-dimethyl-3-thienyl) perfluorocyclopentene in a Single Crystalline Phase. J Am Chem Soc, 1999, 121(11): 2380～2386

[188] Kobatake S, Yamada M, Yamada T et al. Photochromism of 1, 2-bis(2-methyl-6-nitro-1-benzothiophen-3-yl) perfluorocyclopentene in a single-crystalline phase: dichroism of the closed-ring

form isomer. J Am Chem Soc, 1999, 121(37): 450～8456

[189] Kobatake S, Shibata K, Uchida K et al. Photochromism of 1, 2-Bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl, perfluorocyclopentene in a Single-Crystalline Phase. Conrotatory Thermal Cycloreversion of the Closed-Ring Isomer. J Am Chem Soc, 2000, 122: 12135～12141

[190] Irie M, Lifka T, Kobatake S. Photochromism of 1, 2-Bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a Single-Crystalline Phase. J Am Chem Soc, 2000, 122: 4871～4876

[191] Shibata K, Muto K, Kobatake S. Photocyclization/Cycloreversion Quantum Yields of Diarylethenes in Single Crystals. J Phys Chem A, 2002, 106: 209～214

[192] Yamada T, Muto K, Kobatake S. Crystal Structure-Reactivity Correlation in Single-Crystalline Photochromism of 1, 2-Bis (2-methyl-5-phenyl-3-thienyl) perfluorocyclopentene. J Org Chem, 2001, 66: 6164～6168

[193] Kobatake S, Uchida K, Tsuchida E et al. Single-crystalline photochromism of diarylethenes: reactivity-structure relationship. Chem Commun, 2002: 2804～2805

[194] Crano J C, Flood T, Knowles D et al. Photochromic compounds: chemistry and application in ophthalmic lenses. Pure & Appl Chem, 1996, 68(7): 1396

[195] Becker R S, Michl J. Photochromism of synthetic and naturally occurring 2H-chromenes and 2H-pyrans. J Am Chem Soc, 1966, 88(24): 5931～5933

[196] Van Gemert B, Bergomi M, Knowles D. Photochromism of diarylnaphthopyrans. Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 246: 67

[197] Sartori G, Casiraghi G, Bolzoni L et al. General synthesis of 2H-benzo[b]pyrans(chrom-3-enes) from metal phoxides and α, β- unsaturated carbonyl compounds. J Org Chem, 1979, 44: 803

[198] Guglielmetti R. Heterocyclo-annulated spirooxazines and 2H-chromenes: two complementary series of photochromic compounds. Mol Cryst Liq Cryst, 1997, 298: 13

[199] Zhao W L, Carreeira E M. Synthesis and photochromism of novel phenylene-linked photochromic bispyrans. Organ Lett, 2006, 8: 99～102

[200] Zhao W L, Carreeira, E M. A smart photochromophore through synergistic coupling of photochromic subunits. J Am Chem Soc, 2002, 124: 1582～1583

[201] Chaude O, Rumpf P. The double Phototropy of certain spiropyrans. C R Acad Sci, 1953, 236: 697

[202] Kolc J, Becker R S. Proof of structure of the colored photoproducts of chromenes spiropyrans. J Phys Chem, 1967, 71: 4045

[203] Hirshberg Y. Bull Res Council Israel, 1956, 5A: 188

[204] Kholmanskii A S, Zubkov A V, Dynmaev K M. Nature of a primary photochemical reaction in spiropyrans. Uspekhi Khim, 1981, 50: 569

[205] Lenoble C L, Becker R S. Photophysics, photochemistry, kinetics and mechanism of the photochromismo of 6′-niroindolinospiropyrans. J Phys Chem, 1986, 90: 62

[206] Krysanov S A, Alfimov M V. Picosecond flash photolysis of photochromic indoline spiropyrans. Dokl Akad Nauk SSSR, 1983, 172: 406

[207] Krysanov S A, Alfimov M V. Picosecond flash photolysis of photochromic indoline spiropyrans. Laser Chem, 1984, 4: 129

[208] Krysanov S A, Alfimov M V. Ultrafast formation of transients in spiropyran photochromism. Chem Phys Lett, 1982, 91: 77

[209] Kalisky Y, Orlowski T, Williams D J. Dynamics of the spiropyran-merocyanine conversion in so-

lution. J Phys Chem, 1983, 87: 5333
[210] Gebrtz M, Brauchle C, Voitlander J. Photochromic form of 6- niroindolinospiropyran: Emission spectroscopic and ODMR investigations. J Am Chem Soc, 1982, 104: 2094
[211] Kholmanskii A S, Dyumaev K M. Photochemistry and photophysics of spiropyrans. Russ Chem Rev, 1987, 56: 136
[212] Gautron R. Photochromism of indolinespiropyrans. IV: Degradation studied by Physical methods. Bull Soc Chim Fr, 1968. 3190
[213] Gautron R. Photochromism of indolinespiropyrans. V: Mechanism of the Photodegradation. Bull Soc Chim Fr, 1968, 3200
[214] Gautron R. Photochromism of indolinespiropyrans. VI: Influence of the solvent on the photodegradation. Bull Soc Chim Fr, 1970. 4255
[215] Gaude D, Le Baccon M, Guglielmetti et al. Photochromism of spiropyran: I. Study of the photodegradation of substituted and polymeric indoline derivatives. Bull Soc Chim Fr, 1979, II-489
[216] Fox R E. Research Reports and Test Items Pertaining to Eye Protection of Air Crew Personal. Final Report on Contract AF 41(657)-215, April 1961, AD 440, 226
[217] Ono H, Osada C. Photochromic compound and composition containing the same. U. S. Patent, 1971. 3562172
[218] Hovey R J, Fuchsman C H, Chu N Y C et al. Photochromic compound. U. S. Patant, 1980. 4215010
[219] Hovey R J, Fuchsman C H, Chu N Y C et al. Photochromic compound. U. S. Patant, 1982. 4342668
[220] (a) Chu N Y C. Photochromism of spiroindolinonaphthoxazine: I. Photophysical Properties. Can. J. Chem. , 1983, 61: 300; (b) Melzig M, Martinuzzi G. Photochromic substance: PCT Int Appl. 1985, WO 8502619; (c) Melzig M, Martinuzzi G. Photochromic substance. PCT Int Appl. 1985, WO 85 02619
[221] Yamamoto S, Taniguchi T. Spirooxazine compounds and a photochromic shaped article. Eur Pat Appl, 1986, EP 171909
[222] Hosoda M. Photochromic compound. Eur Pat Appl, 1986, EP 186364
[223] Irie M, Maeda S. 1, 3-dimethylspiro[indoline-2, 3′-naphth[2, 1-b][1, 4]-1, 4-2H-oxazine] derivative. Jpn Kokai Tokyo Koho, 1986, JP 61 186390
[224] Reichenbacher M, Grummt U, Paetzold R et al. Photochromic 1, 4-2H-oxazines and spirophenanthrooxazines. 1982, Ger. (East) DD 153690
[225] Kwak W S, Hurditch R J. Photochromic compounds. Eur Pat Appl, 1985, EP 141407
[226] Nakamura M, Taniguchi T. Synthesis and characteristics of spirooxazine Compounds. Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi, 1991, 49: 392
[227] Zhang X Y, Jin S, Ming Y F et al. Substituent effect on Photochromism of indolinospirooxazines. J Photochem Photobiol A: Chem. , 1994, 80: 221
[228] Fan M G, Ming Y F, Yu L H et al. Photochromic fulgides and Spirooxazines: Mechanism and Substituent effect on photoreactions. Science in China(series B), 1996, 39: 144
[229] Zhang X Y, Jin S, Ming Y F et al. The structure characteristics of photoproducts of indolinospirooxazines. Res Chem Intermed, 1995, 21: 17
[230] Kluter U, Hub W, Schneider S. Resonance CARS spectra of metastable merocyanines produced by UV-photolysis of spirooxazines. Springer Proc Phys, 1985, 4: 152
[231] Schneider S, Mindl A, Elfinger G et al. Photochromism of spirooxazines: I. Investigation of the primary process in the ring-opening reaction by picoseconds time-solved absorption and emission

spectroscopy. Ber Bunsenges Phys Chem, 1987, 91: 1225
[232] Schneider S, Baumann F, Kluter U et al. Photochromism of spirooxazines: II. CARS-investigation of solvent effect on the isomeric distribution. Ber Bunsenges Phys Chem, 1987, 91: 1225
[233] Schneider S. Investigation of the photochromic effect of spiro[indolinonaphthoxazine] derivatives by time-resolved spectroscopy. Z Phys Chem, Neue Folge, 1987, 154: 91
[234] Kellmann A, Tfibel F, Dubest R et al. Photophysics and kinetics of two photochromic indolinspirooxazines and one indolinonaphthopyran. J Photochem Photobiol A: Chem, 1989, 49: 63
[235] Aramaki S, Atkinson G. Spirooxazine photochromism: Picosecond time-resolved raman and absorption spectroscopy. Chem Phys Lett, 1990, 170, 181
[236] Pottier E, Dubest R, Guglielmetti R et al. Effets de substituant, d'hétéroatome et de solvant sur les cinétiques de décoloration thermique et les spectres d'absorption de photomérocyanines en série spiro[indoline-oxazine]. Helv Chim Acta, 1990, 73: 303～315
[237] Gautron R, Eloy D, Escaffre P et al. Colorability and photodegradation of some spiro[indoline-oxazines] through repeated flash photolysis. Bull Soc Chim Belg, 1991, 10: 315
[238] Clegg W, Normann N C, Lasch J G. Structure of a photochromic benzooxazine derivatives. Acta Cryst, 1987, C43: 804
[239] Millini R, Piero G D, Allegrini P et al. Structure of photochromic spirooxazines: I. 1, 3, 3-trimethylspiro[indoline-2, 3'-[3H]-naphth[2, 1b][1, 4]-1, 4-2H-oxazine]. Acta Cryst, 1991, C47, 2567
[240] Malatesta V, Ranghino G, Romano U et al. Photochromic spironaphthoxazine: a theoretical study. Int. J Quan Chem, 1992, 42: 879
[241] Fan M G, Liang Y C, Zhang X Y et al. Laser induced photochromic processes in spirooxazines. Chem Funct Dyes, 1993, 2: 371
[242] Fan M G, Ming Y F, Liang Y C et al. Studies of relations between molecular structure and photochemical properties of spiro[indoline-2, 3'-[1, 4] oxazines]. J Chem Soc, Perkin Trans, II, 1994, 1387
[243] Tyer Jr N W, Becker R S. Photochromic Spiropyrans: I. Absorption Spectra and Evalution of the Electron Orthogenality of the Contribuent Halves. J Am Chem Soc, 1970, 92: 1289
[244] Hoelscher C H, Mcbain D S. Method for preparing spiro(indoline)-type photochromic compounds. U. S. Patent 4, 634, 767(1987)
[245] Senier A, Shepheard F G, Clarke R. Phototropy and thermotropy III: Arylideneamine. J Am Chem Soc, 1912, 101: 1952
[246] Durr H. Perspectives in photochromism: a novel system based on the 1, 5-electrocyclization of heteroanalogous pentadienyl anions. Angew Chem, Int Ed Engl, 1989, 28: 413
[247] Andes R Y, Manakoviski D M. Photochromism of Salicylideneaniline. Appl Opt, 1968, 7: 1179
[248] Cohen M D, Hirshberg Y, Schmidt G M J. Topochemistry Part VII: the photoactivity of Anils of Salicylaldehedes in Rigid Solutions. J Chem Soc, 1964, 2051
[249] Cohen M D, Hirshberg Y, Schmidt G M J et al. Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London, 1959. 293
[250] Cohen M D. Topochemistry Part XXVIII. The system 4-chloro-N-salicylidene aniline-4-bromo-N-salicylideneaniline. J Chem Soc, 1968, 373
[251] Cohen M D, Green B S. Organic chemistry in the solid state. Chem Britain, 1973, 9: 490
[252] Hadjoudis E, Moustakali-mavridis UI, Xexakis. Effect of crystal and molecular structure on the

themochromism and photochromism of some salicylidene-2-aminopyridine. J Isr Chem, 1979, 18: 202

[253] Moustakali-Mavridis I, Hadioudis E, Mavridis A I. Crystal and molecular structure of some thermochromic Schiff bases. Acta Cryst B, 1978, 34: 3709

[254] Hadjoudis E, Mavridis I. Structural directing effect in solid state organic photochemistry. Mol Cryst Liq Cryst, 1986, 137: 1

[255] Hadjoudis E. Photochromism and thermochromism of N-Salicylidene aminopyridines. J Photochem, 1981, 17: 355

[256] Hadjoudis E. Vittorakis M, Moustakali-Mavridis I. An unusual solid state reaction leading to the photochromic N-(3, 5-dichlorosalicylidene)-4-aminopyridine. Chemtronics, 1986, 1:58

[257] Hadjoudis E, Vittorakis M, Moustakali-Mavridis I. Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses. Tetrahedron, 1987, 43: 1345

[258] Kawato T, Kanatomi H, Koyama H et al. Photoisomerization and thermoisomerization II: steric requirements for photochromism and thermochromism of N, N′-bis(salicylidene) diamines. J Photochem, 1986, 33: 199

[259] Moustakali-Mavridis I, Terzis A, Hadjoudis E. Structure of N-(4-methoxysalicylidene)-2-thienylmethylamine. Acta Cryst, C43, 1987, 1389

[260] Guo Y, Wang F Q, Fan M G. Synthesis and spectral of bis-Schiff bases. Acta Physico-Chimica Sinica, 1991, 7(05): 593～600

[261] Cohen M D, Schmidt G M J, Flavian S. Topochemistry part VI: experiments on photochromy and thermochromy of crystalline anils of salicylaldehedes. J Chem Soc, 1964, 2041

[262] Becker R S, Richey W F. Photochromic anils: mechanisms and products of photoreaction and thermal reaction. J Am Chem Soc, 1980, 102: 2786

[263] Nakagaki R, Todayashi T, Nakagura S. Spectroscopic and kinetic studies of the photochromism of N-salicylideneanilines and related compounds. Bull Chem Soc Jpn, 1977, 50: 1909

[264] Barbara P F, Rentzepis P M, Brus L E. Photochemical kinetics of salicylideneaniline. J Am Chem Soc, 1980, 102: 2786

[265] Higelin D, Sixl H. Spectroscopic studies of photochromism of N- salicylideneaniline mixed crystals and glasses. Chem Phys, 1983, 77: 391

[266] Simonova A P, Prokhoda A L. Photochromy of salicylideneaniline and its thermolland photochemical hydrolysis. Khim Vys Energ, 1976, 10(6): 530

[267] Nurmukhametov R N, Betin O I, Shigorin D N. Proton transfer reaction in the excited states of stocks fluorescence shift. Dokl Phys Chem, 1976, 230: 828

[268] Ledbrtter J W. Infrared spectra of N-aryl imines of o-hydroxy benzalhyde between 2000 and 1500 cm^{-1}. J Phys Chem, 1977, 81, 54

[269] Seliskar C J. Spectroscopy of pyridoxal analogues. 2: N-ethylsalicylaldimines. J Phys Chem, 1977, 81: 1331

[270] Yuzawa T, Takahashi H, hamaguchi H. Submicrosecond time-resolved infrared study on the structure of the photoinduced transient species of salicylideneaniline in acetonitrile. Chem Phys Lett, 1993, 202: 221

[271] Andes R V. Manikowski D M. Photochromism of salicylideneaniline. Appl Opt, 1968, 7: 1179

[272] 明福阳，黄震年，许宝安等. 双希夫碱-(2-羟基-1-萘甲醛)-1，4-苯二胺的电子光谱和光致变色机理研究. 中国科学(B)，1997，27：120

[273] Wojtyk J T C, Wasey A, Xiao N N et al. Elucidating the mechanisms of acidochromic spiropyran-merocyanine interconversion. J Phys Chem A, 2007, 111: 2511～2516
[274] Metelitsa A V, Lokshin V, Micheau J C et al. Photochromism and solvatochromism of push-pull or pull-push spiroindolinenaphthoxazines. Phys Chem Chem Phys, 2002, 4: 4340～4345
[275] Minkin V I. Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds. Chem Rev, 2004, 104: 2751～2776
[276] Krongauz V A, Parshutkin A A. The effect of the electric field on photochromism in spiropyran: the dipole crystallization of a dye along the lines of force. Photochem Photobiol, 1972, 15: 503
[277] Parshutkin A A, Krongauz V A. Mol Photochem, 1974, 6: 437
[278] Krongauz V A, Goldburt E S. Quasi-crystals from irradiated photochromic dyes in an applied electric field. Nature, 1978, 271: 43
[279] Krongauz V A, Goldburt E S. Dipolar crystals produced photochemically. Chem Phys Lett, 1979, 60: 251
[280] Krongauz V A. Isr J Chem, 1979, 18: 304
[281] Onai Y, Mamiya M, Kiyokawa T et al. Colored merocyanine aggregates: long-lived crystals of large size (10-100 . mu. m) and deaggregation of small aggregates in solutions. J Phys Chem, 1993, 97: 9499～9505
[282] Sato H, Shinohara H, Kobayashi M. Decomposition of merocyanine aggregates into monomers in UV-Irradiated spiropyran solutions as revealed in anomalous absorption decay at the merocyanine monomer band. Chem Lett, 1991: 1205
[283] Lenoble C, Becker R S. Photophysics, photochemistry, kinetics, and mechanism of the photochromism of 6′-nitroindolinospiropyran. J Phys Chem, 1986, 90: 62
[284] Kalisky Y, Orlowski T E, Wllliams D J. Dynamics of the spiropyran-merocyanine conversion in solution. J Phys Chem, 1983, 87: 5333～5338
[285] Kalisky Y, Williams D J. Laser photolysis studies of spiropyran-merocyanine aggregate formation in solution. Chem Phys Lett, 1982, 86: 100
[286] Kalisky Y, Williams D J. Laser photolysis studies of photoinduced aggregation in polymers containing spiropyran units. Macromolecules, 1984, 17: 292
[287] Uznanski P. UV-Assisted Formation of Nanoaggregates from Photochromic Spiropyrans in Nonpolar Solvents. Langmuir, 2003, 19(6): 1919～1922
[288] Hirano M, Osakada K, Nohira H et al. Crystal and solution structures of photochromic spirobenzothiopyran. first full characterization of the meta-stable colored species. J Org Chem, 2002, 67: 533～540
[289] Taguchi M, Li G, Gu Z et al. Magnetic vesicles of amphiphilic spiropyran containing iron oxide particles on a solid state substrate. Chem Mater, 2003, 15(25): 4756～4760
[290] Ando E, Miyazaki J, Morimoto K et al. J-aggregation of photochromic spiropyran in Langmuir-Blodgett films. Thin Solid Films, 1985, 133 (1-4): 21～28
[291] Vaidyanathan S, Patterson L K, Mobius D et al. Molecular architecture in cyanine dye aggregates at the air-water interface. Effect of monolayer composition and organization on fluorescent behavior. J Phys Chem, 1985, 89: 491
[292] Miyata A, Unuma Y, Higashigaki Y. Three types of aggregates of spiropyran with long and short hydrophobic alkyl chains. Thin Solid Film,1992,210/211: 175
[293] Miyata A, Unuma Y, Higashigaki Y. Aggregates in Langmuir-Blodgett films of spiropyrans hav-

ing hydroxyl or hydroxymethyl group. Bull Chem Soc, 1991, 64: 1719
[294] Matsumoto K, Shinohara N, Koshiba Y et al. J-Aggregate formation of spiropyran derivatives in LB and vapor-deposited thin films. Mol Cryst Liq Cryst, 2006, 445: 17
[295] Ando E, Arita K, Morimoto K. J Photopolym Sci Technol, 1988, 1: 263
[296] Ando E, Moriyama K, Arita K et al. Photochromic behaviors of long alkyl chain spiropyrans at the air-water interface and in LB films. Langmuir, 1990, 6: 1451
[297] Ando E, Hibino J, Hashida T et al. Controls of photochromic reactions in spiropyran Langmuir-Blodgett films. Thin solid films, 1988, 160: 279
[298] Pepe G, Siri D, Samat A et al. Modeling of spiropyran aggregates with the help of genmol program. Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 246: 247
[299] Kalisky Y, Williams D J. Laser photolysis studies of photoinduced aggregation in polymers containing spiropyran units. Macromolecules, 1984, 17: 292～296
[300] Seki T, Ichimura K. Stable J-aggregate formation of photoinduced merocyanine in bilayer membrane. Langmuir, 1988, 4: 1068～1069
[301] Matsumoto M, Nakazawa T, Azumi R et al. Light-Induced J-Aggregation of Merocyanine in Langmuir and Langmuir-Blodgett Films. J Phys Chem B, 2002, 106: 11487～11491
[302] Gentili P L, Costantino U, Nocchetti M et al. A new photo-functional material constituted by a spirooxazine supported on a zirconium diphosphonate fluoride. J Mater Chem, 2002, 12: 2872～2878
[303] Kang T W, Lee I J. Photoinduced J-Aggregation of photochromic spironaphthooxazine in a glass forming organic mixture. Chem Lett, 2007, 36(3): 394～395
[304] Luchina V G, Sychev I Y, Shienok A I, et al. Photochromism of spironaphthooxazines having electron-donor substituents. J Photochem Photobiol A: Chem, 1996, 93: 173
[305] Karpov R E, Barachevskii V A, Strokach Y P et al. Zh. Nauchn. Prikl. Fotogr., 2003, 48(5): 33
[306] Hashimoto S. Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science. J Photochem Photobio C, 2003, 4: 19～49
[307] Corma A, Fornes V, Garcia H et al. Photoinduced electron transfer within zeolite cavities: cis-stilbene isomerization photosensitized by 2, 4, 6-triphenylpyrylium cation imprisoned inside zeolite Y. J Am Chem Soc, 1994, 116: 2276～2285
[308] (a) Casades I, Constantine S, Cardin D et al. 'Ship-in-a-bottle' synthesis and photochromism of spiropyrans encapsulated within zeolite Y supercages. Tetrahedron 2000, 56: 6951～6956; (b) Casades I, Álvaro M, García H et al. Photochemistry of anils in NaY zeolite. Eur J Org Chem, 2002, 2074～2079
[309] Schomburg C, Wark M, Rohlfing Y et al. Photochromism of spiropyran in molecular sieve voids: effects of host-guest interaction on isomer status, switching stability and reversibility. J Mater Chem, 2001, 11: 2014～2021
[310] (a) Turbeville W, Dutta P K J. Spectroscopic studies of the photochromic molecule N-(2-hydroxybenzylidene) aniline and its photoproduct. Phys Chem, 1990, 94: 4060～4063; (b) Turbeville W, Dutta P K. Examination of the solventlike nature of zeolites based on solvatochromic indicator. J Phys Chem, 1991, 95: 4087～4092
[311] Takagi K, Kuwahara T, Sawaki Y. Intercalation and photochromism of spiropyrans on clay interlayers. J Chem Soc, Perkin Trans, 1991, 2: 1517～1522
[312] Seki T, Ichimura K. Thermal isomerization behaviors of a spiropyran in bilayers immobilized with a

linear polymer and a smectitic clay. Macromolecules, 1990,23 : 31～35
[313] (a) Ogawa M, Kuroda K. Photofunctions of intercalation compounds. Chem Rev, 1995, 95: 399～438; (b) Ogawa T,Shigematsu K. Photoresponsive crown ethers. 2. Photocontrol of ion extraction and ion transport by a bis(crown ether) with a butterfly-like motion. J Am Chem Soc, 1981, 103: 111～115
[314] Sasai R, Itoh H, Shindachi I et al. Photochromism of clay-diarylethene hybrid materials in optically transparent gelatin films. Chem Mater, 2001, 13: 2012～2016
[315] Gentili P L, Costantino U, Nocchetti M et al. A new photo-functional material constituted by a spirooxazine supported on a zirconium diphosphonate fluoride. J Mater Chem, 2002, 12: 2872～2878
[316] Douhal A. Ultrafast guest dynamics in cyclodextrin nanocavities. Chem Rev, 2004, 104: 1955～1976
[317] (a) Iyengar S, Biewer M C. Solid-state interactions in photochromic host-guest inclusion complexes. Cryst. Growth Des, 2005, 5: 2043～2045; (b) Iyengar S, Biewer M C. Observation of photochromic γ -cyclodextrin host-guest inclusion complexes. Chem Commun, 2002: 1398～1399
[318] Zhang S X, Fan M G, Liu Y Y et al. Inclusion complex of spironaphthoxazine with γ -cyclodextrin and its photochromism study. Langmuir, 2007, 23: 9443～9446
[319] Takeshita M. Photochromism of dithienylethene-bis(trimethylammonium) iodide in cyclodextrin cavities. J Chem Soc, 2000, 2: 619～622
[320] Sanchez A M, de Rossi R H. Effect of β-cyclodextrin on the thermal cis-trans isomerization of azobenzenes. J Org Chem, 1996, 61: 3446～3451
[321] Bortolus P, Monti S. Cis ⟷ trans Photoisomerization of azobenzene-cyclodextrin inclusion complexes. J Phys Chem , 1987, 91: 5046～5050
[322] Zhu M Q, Zhu L, Han J J. Spiropyran-based photochromic polymer nanoparticles with optically switchable luminescence. J Am Chem Soc, 2006, 128: 4303～4309
[323] Ma N, Wang Y P, Wang Z Q et al. Polymer micelles as building blocks for the incorporation of azobenzene: enhancing the photochromic properties in layer-by-layer films. Langmuir, 2006, 22: 3906～3909
[324] Vandewij P H, Smets G. Photochromic polymers. J Polym Sci: Part C, 1968, 22: 231～245
[325] Levitus M, Aramendia P F. Photochromism and thermochromism of phenanthrospirooxazine in poly(Alkyl Methacrylates). J Phys Chem B, 1999, 103: 1864
[326] Evans R A, Hanley T L, Skidmore M A et al. The generic enhancement of photochromic dye switching speeds in a rigid polymer matrix. Nat Mater, 2005, 4: 249～253
[327] Hu A T, Lee H J. Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol Sect A, 1997, 298: 189～195
[328] Lyubimov A V, Zaichenko N L, Marevtsev V S. J. Photochromic network polymers. Photochem Photobiol A, 1999, 120: 55～62
[329] Krongauz V A. Environmental effects on organic photchromic systems. Dürr H, Bouas-Laurent H. Amsterdam: Elsevier Press, 1990. 793～820
[330] (a) Levy D, Avnir D. Effects of the changes in the properties of silica cage along the gel/xerogel transition on the photochromic behavior of trapped spiropyrans. J Phys Chem, 1998, 92: 4734～4738; (b) Levy D, Einhorn S, Avnir D. J Non-Cryst Solids, 1989, 113: 137
[331] Schaudel B, Guermeur C, Sanchez C et al. Spirooxazine- and spiropyran-doped hybrid organic-inorganic matrices with very fast photochromic responses. J Mater Chem, 1997, 7: 61 ～ 65
[332] Sanchez C, Lebeau B, Chaput F et al. Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites. Adv Mater, 2003, 15: 1969～1994

[333] Biteau J, Chaput F, Boilot J P. Photochromism of spirooxazine-doped gels. J Phys Chem, 1996, 100: 9024～9031

[334] (a) Hou L, Mennig M, Schmidt H. Sol-Gel Optics III. Mackenzie J D, 2288. SPIE: Washington DC. 1994. 328; (b) Hou L, Hoffmann B, Schmidt H et al. J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997, 8, 923; (c) Hou L, Schmidt H, Hoffmann B et al. J Sol-Gel Sci Technol, 1997, 8: 927

[335] Ueda M, Kim H B, Ikeda T et al. Photoisomerization of an azobenzene covalently attached to silica-gel matrix. J Non-Cryst Solids, 1993: 163123～163132

[336] 赵昌燕,王明哲,王广途等. 光致变色液晶材料研究进展. 化学研究与应用,2005, 17: 339～441

[337] Chimura K. Photoalignment of liquid-crystal systems. Chem Rev, 2000, 100:1847～1873

[338] Monk P M S, Mortimer R J, Rosseinsky D R. Electrochromism: fundamentals and applications. VCH;Weinheim, Germany. 1995

[339] Argun A A, Auhert P H, Thompson B C et al. Multicolored electrochromism in polymers: structures and devices. Chem Mater, 2004, 16, 4401～4412

[340] Somani P R, Radhakrishnan S. Electrochromic materials and devices: present and future. Mater Chem Phys, 2003, 77: 117～133

[341] Bach U, Corr D, Lupo D et al. Nanomaterials-based electrochromics for paper-quality displays. Adv Mater, 2002, 14: 845～848

[342] Berns R S, Billmeyer F W, Saltzman M. Billmeyer and Saltzman's principles of color technology, 3rd ed. Wiley: New York, 2000

[343] Groenendaal L B, Jonas F, Freitag D et al. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. Adv Mater, 2000, 12: 48～494

[344] Thompson B C, Schottland P, Zong K et al. In situ colorimetric analysis of electrochromic polymers and devices. Chem Mater, 2000, 12: 1563～1571

[345] Pages H, Topart P, Lemordant D. Wide band electrochromic displays based on thin conducting polymer films. Electrochim Acta, 2001, 46, 2137

[346] Cirpan A, Argun A A, Grenier C R G et al. Electrochromic devices based on soluble and processable dioxythiophene polymers. J. Mater Chem, 2003, 13: 2422 ～ 2428

[347] Gaupp C L, Welsh D M, Rauh R D et al. Composite coloration efficiency measurements of electrochromic polymers based on 3, 4-alkylenedioxythiophenes. Chem Mater, 2002, 14: 3964～3970

[348] Rauh R D, Wang F, Reynolds J R, et al. High coloration efficiency electrochromics and their application to multi-color devices. Electrochim Acta, 2001, 46: 2023～2029

[349] Welsh D M, Kumar A, Meijer E W et al. Enhanced contrast ratios and rapid switching in electrochromics based on poly(3, 4-propylenedioxythiophene) derivatives. Adv Mater, 1999, 11: 1379～1382

[350] Kumar A, Welsh D M, Morvant M C et al. Conducting poly(3, 4-alkylenedioxythiophene) derivatives as fast electrochromics with high-contrast ratios. Chem Mater, 1998, 10: 896-902

[351] Wysaecki G, Stiles, W S. Color Science. Wiley: New York, 1982

[352] Tarkuc S, Sahmetlioglu E, Tanyeli C et al. A soluble conducting polymer: 1-Phenyl-2, 5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and its electrochromic application. Electrochimi Acta, 2006, 51: 5412～5419

[353] Hyodo K, Omae M. Colorimetric study of the electrochromic properties of a conducting polymer. J Electroanal Chem, 1990, 292: 93～102

[354] Chang Y H, Lee K, Kiebooms R et al. J Synth Met, 1999, 105: 203

[355] Hwang J, Tanner D B, Schwendeman I et al. Optical properties of nondegenerate ground-state polymers: three dioxythiophene-based conjugated polymers. Phys Rev B, 2003, 67, 115205

[356] Gaupp C L, Welsh D M, Rauh R D et al. Composite coloration efficiency measurements of electrochromic polymers based on 3, 4-alkylenedioxythiophenes. Chem Mater, 2002, 14: 3964～3970.
[357] Tarkuc E, Sahmetlioglu C, Tanyeli L M et al. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer of 1-benzyl-2, 5-di(thiophene-2-yl)-1H-pyrrole. Sensors and Actualors B: Chemical, 2007, 121, 622～628
[358] Santos L F, Faria R C, Gaffo L et al. Optical, electrochemical and electrogravimetric behavior of poly(1-methoxy-4-(2-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene) (MEH-PPV) films Electrochim. Acta, 52, 2007: 4299～4304
[359] Li X G, Wang H Y, Huang M R. Synthesis, film-forming, and electronic properties of *o*-phenylenediamine copolymers displaying an uncommon tricolor. Macromolecules, 2007, 40: 1489～1496
[360] Nishikitani Y, Kobayashi M, Uchida S et al. Electrochemical properties of non-conjugated electrochromic polymers derived from aromatic amine derivatives. Electrochim Acta, 46: 2035～2040
[361] Roncali J. Synthetic principles for bandgap control in linear π-conjugated systems. Chem Rev, 1997, 97: 173～206
[362] Wang F, Wilson M S, Rauh R D et al. Electrochromic linear and star branched poly(3, 4-ethylenedioxythiophene-didodecyloxybenzene) polymers. Macromolecules, 2000, 33: 2083～2091
[363] Welsh D M, Kloeppner L J, Madrigal L et al. Regiosymmetric dibutyl-substituted poly(3, 4-propylenedioxythiophene)s as highly electron-rich electroactive and luminescent polymers. Macromolecules, 2002, 35: 6517～6525
[364] Meng H, Tucker D, Chaffins S et al. An unusual electrochromic device based on a new low-bandgap conjugated polymer. Adv Mater, 2003, 15: 146～149
[365] Mortimer R J. Organic electrochromic materials. Electrochim Acta, 44, 1999: 2971～2981
[366] Lacroix J C, Kanazawa K K, Diaz A. J Electrochem Soc, 1989, 136: 1308
[367] Ching J C, MacDiarmid A G. Synth Met, 1986, 13: 193
[368] Gaupp C L, Zong K, Schottland P et al. Poly(3, 4-ethylenedioxypyrrole): organic electrochemistry of a highly stable electrochromic polymer. Macromolecules, 2000, 33: 1132～1133
[369] Schottland P, Zong K, Gaupp C L et al. Poly(3, 4-alkylenedioxypyrrole)s: highly stable electronically conducting and electrochromic polymers. Macromolecules, 2000, 33: 7051～7061
[370] Sonmez G, Schwendeman I, Schottland P et al. N-Substituted poly(3, 4-propylenedioxypyrrole)s: high gap and low redox potential switching electroactive and electrochromic polymers. Macromolecules, 2003, 36: 639～647
[371] Meng H, Wudl F. A Robust low band gap processable n-type conducting polymer based on poly (isothianaphthene). Macromolecules, 2001: 34: 1810～1816
[372] Sonmez G, Meng H, Wudl F. Very stable low band gap polymer for charge storage purposes and near-infrared applications. Chem Mater, 2003, 15: 4923～4929
[373] Fungo F, Jenekhe S A, Bard A J. Plastic electrochromic devices: electrochemical characterization and device properties of a phenothiazine-phenylquinoline donor-acceptor polymer. Chem Mater, 2003, 15: 1264～1272
[374] Sotzing G A, Reynolds J R, Steel P J. Electrochromic Conducting Polymers via Electrochemical Polymerization of Bis(2-(3, 4-ethylenedioxy)thienyl) Monomers. Chem Mater, 1996, 8(4): 882～889
[375] Irvin J A, Schwendeman I, Lee Y et al. Low-oxidation-potential conducting polymers derived from 3, 4-ethylenedioxythiophene and dialkoxybenzenes. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 2164

[376] Sonmez G, Meng H, Zhang Q et al. A highly stable, new electrochromic polymer: poly(1, 4-bis (2-(3′, 4′-ethylenedioxy) thienyl)-2-methoxy-5-2″-ethylhexyloxybenzene). Adv Funct Mater, 2003, 13: 726～731
[377] Pepitone M F, Hardaker S S, Gregory R V. Synthesis and characterization of photoluminescent 3, 4-ethylenedioxythiophene derivatives. Chem Mater, 2003, 15, 557～563
[378] Irvin J A, Reynolds J R. Low-oxidation-potential conducting polymers: Alternating substituted para-phenylene and 3, 4-ethylenedioxythiophene repeat units. Polymer, 1998, 39: 2339～2347
[379] Sotzing G A, Lee K. Poly(thieno[3, 4-*b*]thiophene): a p- and n-dopable polythiophene exhibiting high optical transparency in the semiconducting state. Macromolecules, 2002, 35 (19): 7281～7286
[380] DuBois C J, Reynolds J R. 3, 4-ethylenedioxythiophene-pyridine-based polymers: redox or n-type electronic conductivity. Adv Mater, 2002, 14: 1844～1846
[381] Welsh D M, Kumar A, Meijer E W et al. Enhanced contrast ratios and rapid switching in electrochromics based on poly(3, 4-propylenedioxythiophene) derivatives. Adv Mater, 1999, 11: 1379～1382
[382] Gaupp C L, Zong K, Schottland P et al. Poly(3, 4-ethylenedioxypyrrole): organic electrochemistry of a highly stable electrochromic polymer. Macromolecules, 2000, 33(4): 1132～1133
[383] Schottland P, Zong K, Gaupp C L et al. Poly(3, 4-alkylenedioxypyrrole)s: Highly Stable Electronically Conducting and Electrochromic Polymers. Macromolecules, 2000, 33(19): 7051～7061
[384] Sonmez G, Schwendeman I, Schottland P et al. N-Substituted poly(3, 4-propylenedioxypyrrole)s: high gap and low redox potential switching electroactive and electrochromic polymers. Macromolecules, 2003, 36(3): 639～647
[385] Sotzing G A, Reddinger J L, Katritzky A R et al. Multiply colored electrochromic carbazole-based polymers. Chem Mater, 1997, 9(7): 1578～1587
[386] Irvin D J, DuBois C J, Reynolds J R. Dual p- and n-type doping in an acid sensitive alternating bi (ethylenedioxythiophene) and pyridine polymer. Chem Commun, 1999, 2121～2122
[387] Sotzing G A, Lee K, Macromolecules, 35, 7281.
[388] Mudigonda D S K, Boehme J L, Brotherston I D et al. Tailoring electrochromic properties through discrete electrochromes: synthesis and characterization of poly[bis(5, 2′-bithiophene-2-yl)dimethylsilane]. Chem Mater, 2000, 12(6): 1508～1509
[389] Lu W, Fadeev A G, Qi B H et al. J Electrochem Soc, 2004, 151: H33
[390] Yohannes T, Carlberg J C, Inganäs O et al. Electrochemical and spectroscopic characteristics of copolymers electrochemically synthesized from 3-methylthiophene and 3, 4-ethylenedioxy thiophene. Synth Met, 1997, 88: 15～21
[391] Gaupp C L, Welsh D M, Rauh R D et al. Composite coloration efficiency measurements of electrochromic polymers based on 3, 4-alkylenedioxythiophenes. Chem Mater, 2002, 14(9): 3964～3970
[392] (a) Petkov V, Parvanov V, Trikalitis P et al. Three-dimensional structure of nanocomposites from atomic pair distribution function analysis: study of polyaniline and (polyaniline)$_{0.5}V_2O_5\cdot 1.0H_2O$. J Am Chem Soc, 2005, 127(24): 8805～8812; (b) Sanghvi A B, Miller K P H, Belcher A M et al. Nat Mater, 2005, 4: 496; (c) do Nascimento G M, Pereira da Silva J E, Cordoba de Torresi S I et al. Comparison of secondary doping and thermal treatment in poly(diphenylamine) and polyaniline monitored by resonance raman spectroscopy. Macromolecules, 2002, 35(1): 121～125
[393] Qi B, Lu, W, Mattes B R. Strain and energy efficiency of polyaniline fiber electrochemical actuators in aqueous electrolytes. J Phys Chem B, 2004, 108(20): 6222～6227

[394] (a) Van Hoang H, Holze R. Electrochemical synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their characterization. Chem Mater, 2006, 18(7): 1976～1980; (b) Li G, Martinez C, Semancik S. Controlled electrophoretic patterning of polyaniline from a colloidal suspension. J Am Chem Soc, 2005, 127(13): 4903～4909

[395] Li X G, Huang M R, Lu Y Q et al. Synthesis and properties of processible copolymer microparticles from chloroanilines and aniline. J Mater Chem, 2005, 15: 1343～1352

[396] (a) Dai H P, Wu Q H, Sun S G et al. Electrochemical quartz crystal microbalance studies on the electropolymerization processes of ortho-phenylenediamine in sulfuric acid solutions. J Electroanal Chem, 1998, 456: 47～59; (b) Wu L L, Luo J, Lin Z H et al. Spectroelectrochemical studies of poly-o-phenylenediamine. Part 1. In situ resonance Raman spectroscopy. J Electroanal Chem, 1996, 417: 53～58

[397] Malinauskas A, Bron M, Holze R. Electrochemical and raman spectroscopic studies of electrosynthesized copolymers and bilayer structures of polyaniline and poly(o-phenylenediamine). Synth Met, 1998, 92: 127～137

[398] Dhawan S K, Ram M K, Malhotra B D et al. Novel electrochromism phenomenon observed in polyaniline films. Synth Met, 1995, 75: 119～122

[399] Prakash R S, Radhakrishnan S. Electrochromic materials and devices: present and future. Mater Chem Phys, 2002, 77: 117～133

[400] Song H K, Lee E J, Oh S M. Electrochromism of 2, 2′-azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) incorporated into conducting polymer as a dopant. Chem Mater, 2005, 17(9): 2232～2233

[401] Lu W, Fadeev A G, Qi B et al. Use of ionic liquids for π-conjugated polymer electrochemical devices. Science, 2002, 297: 983～987

[402] (a) Rosseinsky D R, Mortimer R J. Electrochromic systems and the prospects for devices. Adv Mater, 2001, 13: 783～793; (b) Cummins D, Boschloo G, Ryan M et al. Ultrafast electrochromic windows based on redox-chromophore modified nanostructured semiconducting and conducting films. J Phys Chem B, 2000, 104(48): 11449～11459

[403] Schwendeman I, Hickman R, Sonmez G. Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices. Chem Mater, 2002, 14(7): 3118～3122

[404] (a) Jelle B P, Hagen G, Oedegaard R. Transmission spectra of an electrochromic window based on polyaniline, tungsten oxide and a solid polymer electrolyte. Electrochim. Acta, 1992, 37: 1377～1380; (b) Jelle B P, Hagen G, Birketveit O. J Appl Electrochem, 1998, 28: 483; (c) Bernard M C, Goff A H L, Zeng W. Elaboration and study of a PANI/PAMPS/WO_3 all solid-state electrochromic device. Electrochem Acta, 1998, 44, 781～796; (d) Marcel C, Tarascon J M. An all-plastic $WO_3 \cdot H_2O$/polyaniline electrochromic device. Solid State Ionics, 2001, 143, 89～101

[405] De Paoli M A, Zanelli A, Mastragostino M, et al. An electrochromic device combining polypyrrole and WO_3 II: solid-state device with polymeric electrolyte. J Electroanal Chem, 2001, 435: 217～224

[406] Rauh R D, Wang F, Reynolds J R et al. High coloration efficiency electrochromics and their application to multi-color devices. Electrochim Acta, 2001, 46: 2023～2029

[407] Tung T S, Ho K C. Proc-Electrochem Soc, 2003, 17: 254

[408] Andersson P, Nilsson D, Svensson P O. Active Matrix Displays Based on All-Organic Electrochemical Smart Pixels Printed on Paper. Adv Mater, 2002, 14: 1460～1464

[409] Argun A A, Cirpan A, Reynolds J R. The First Truly All-Polymer Electrochromic Devices. Adv Mater, 2003, 15: 1338~1341

[410] Rauh R D. Electrochromic windows: an overview. Electrochim Acta, 1999, 44: 3165~3176

[411] Chandrasekhar P, Zay B J, Birur G C et al. Large, switchable electrochromism in the visible through far-Infrared in conducting polymer devices. Adv Funct Mater, 2002, 12: 95~103

[412] Hale J S, Woollam J A. Prospects for IR emissivity control using electrochromic structures. Thin Solid Films, 1999, 339: 174~180

[413] Franke E B, Trimble C L, Hale J S et al. J Appl Electrochem, 2000, 88, 5777

[414] (a) Topart P, Hourquebie P. Infrared switching electroemissive devices based on highly conducting polymers. Thin Solid Films, 1999, 352: 243~248; (b) Rose T L, D'Antonio S, Jillson M H et al. A microwave shutter using conductive polymers. Synth Met, 1997, 85: 1439~1440; (c) Petit N, Gervais F, Buvat P et al. Analysis of infrared reflectivity of conducting polymers: example of camphor-sulphonic-acid-doped polyaniline. Eur Phys J B, 1999, 12: 367~372; (d) Gervais F, Petit N, Popon C. Doping dependence of infrared conductivity of camphor-sulphonic-acid-doped polyaniline. Eur Phys J B, 2003, 31: 47~52

[415] Schwendeman I, Hwang J, Welsh D M et al. Combined Visible and Infrared Electrochromism Using Dual Polymer Devices. Adv Mater, 2001, 13, 634~637

[416] Holdcroft S. Patterning π-Conjugated Polymers. Adv Mater, 2001, 13: 1753~1756

[417] Aubert P H, Argun A A, Cirpan A et al. Microporous patterned electrodes for color-matched electrochromic polymer displays. Chem Mater, 2004, 16(12): 2386~2393

[418] Garnier F, Hajlaoui R, Yassar A et al. All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques. Science, 1994, 165: 1684~1686

[419] Coleman J P, Lynch A T, Madhukar P et al. Sol Energy Mater Sol Cells, 1999, 56, 395

[420] Brotherston I D, Mudigonda D S K, Osborn J M et al. Tailoring the electrochromic properties of devices via polymer blends, copolymers, laminates and patterns. Electrochim Acta, 1990, 44: 2993~3004

[421] Peters A, Branda N R, Electrochromism in Photochromic Dithienylcyclopentenes. J Am Chem Soc, 2003, 125 (12), 3404~3405

[422] Ikeda[a] H, Sakai[a] A, Namai[b] H et al. Synthesis, X-ray crystallographic analysis, and theoretical structure analysis of tetrathienylethenes designed for photo- and electrochromism. Tetrahedren Letts, 2007, 48, 8338~8342

[423] Son[a] Y-A, Park[a] Y-M, Choi[b] M-S et al. Synthesis of hetero-bi-functional dye having photochromism and electrochromism. Part 1: Characteristics and its sensing properties. Dyes and Pigments, 2007, 75, 279~282

[424] Son[a] Y-A, KimB-S, Choi[b] M-S et al. Synthesis of hetero-bi-functional dye having photochromism and electrochromism. Part 2: Optical properties and behaviors. Dyes and Pigments, 2007, 75, 283~286

[425] Heller H G, Elliot C C, Koh K et al. , The design and development of photochromic systems for commercial applications. Spec Publ-R Soc Chem, 1993, 125: 156

[426] Heller H G, Goodman C. Br Pat, 2104539(1983); Goodman C and Pearsons D J Br Pat, 2141011A(1985); Heller H G, DOS 2647850(1978).

[427] Haugh E F. Preparing direct-positive image by photosolubilition. US-Pat, 3658526(1972)
[428] Booth B L, Photopolymer materials for holography. Appl Opt, 1975, 14, 593
[429] Weiss V, Krongauz V A, Friesem A A. Temporal Holographic Respones in photochromic polymer films. Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 246, 367
[430] Eich M, Werdoff J H, Reck B et al. Makromol Chem Rapid Commun, 1987, 8, 59
[431] Cabrera I, Krongauz V, Ringsdof H. Photochromic and Thermochromic Liquid Cryst. Polysiloxanes, Argew Chem, 1987, 99, 1204
[432] Tomlinson W J. Analyses of bi-oriented optical memories using photochromic media. Appl Opt, 1984,23,4609
[433] Bargon E J. Methods and Materials in Microelectronics Technology. IBM Res Ser, Plenum press, New York, 1984
[434] 于联合，明阳福，樊美公等. 光致变色俘精酸酐的制备及其在光信息存储中的应用，中国科学(B)，1995, 25, 799
[435] Mateui F, Taniguchi H, Yokoyama Y et al, Application of photochromic 5-Dimethyl-laminoindolylfulgide to Photo-mode Ereasable Optical memory Media with Non-Destructive readout ability based on wavelength dependence of bleaching quanantum yield. Chem Letts, 1994, 1869
[436] Bonning T J, Kim S Y. Photochromic liquid crystalline cyclic siloxane containing spiropyran group. Micromolecules, 1994, 27, 7248
[437] Bonning T J,Cooper T M, Statzel D. Substituent effects in spiropyran photochromism: Aeceleration of γ-helix to coil transformation in light adapted poly(l-spiropyran glutamates). Polymer Preprints, 1996, 37, 723
[438] Rubin S, Willner I. Photoregulation of the acinities of protins. Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 246,201
[439] Willner I, Rubin S, Wonner J et al, Photoswitchable binding of substrates to protins: Photoregulated binding of γ-D-mannopyranose to canavalin. A modified by a thiophenefulgide dye. J Am Chem Soc, 1992, 114, 3150
[440] Hanada F, Ito R. Photochromic molecular recognition of γ-cyclodextrin bearing a spiro[2H-bensopyran-2, 2-indoline] moiety,Makromol. Chem Rapid Commun,1994, 15, 53
[441] Kimura K, Tokuhisa H, Kanishige M et al. Desigh of photochromiccrown compounds and their applications to photoswitchable ion conducting materials. Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 246, 173
[442] Inouye M, Spiropyran derivatives multifunctional artificial receptors for biologically important species. Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 246, 169
[443] Atabekyyan L S and ChibisovA K, Photoprocesses in spiropyran complexes of metal ions, High Energy Chem, 1996, 30, 261
[444] Kimura K. Photocontrol of ionic photochromic crown ether. Coord Chem Rew, 1996, 148, 41
[445] Inouye M. Proceedings of the 2ed International Symposium on Photochromism, 1996, Florida, USA,20
[446] Sixl H, The first steps in a new interdisciplinary science information transport and storage at the molecular level, Umschau, 1983, 83, 474
[447] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. Solitons in polyacetylene. Phys Rew Lett, 1979, 42, 1698
[448] Menke K, Roth S. Metallic conducting polymers. J Chem Unser Zeit, 1986, 20, 1

[449] Carter F L. Molecular Electronic Devices. New York: Dekker, 1982
[450] Ku C C, Liepins R. Electrical properties of Polymers. Hamser, Munchen, 1987
[451] Raymo F M. Intermolecular fluorescence modulation: a mechanism to process optical signals with molecules. The Spectrum, 2004, 17, 14～18
[452] Heller H G. New fatigue-resistant organic photochromic materials. *In*: Bamfield P. Fine Chemical For The Electronics Industry. London: Royal Soc Chem, 1986. 120～135
[453] Wintgens V, Johnston L J, Scaiano L C. Use of a photoreversible fulgides as an actinometer in one- and two-laser experiments. J Am Chem Soc, 1988, 110: 511
[454] 请参考 Sage 网站的有关资料。http://www. sage-ec. com

(本章作者：樊美公，刘媛媛，张淑晓，明阳福)

第11章　高分子光折变材料研究进展

11.1　概　　述

光折变效应(photorefractive effect)是指光照引起材料折射率改变的效应,即折射率的光调制。这一现象的发现是在1966年[1],当时贝尔实验室的Ashkin等用铌酸锂($LiNbO_3$)晶体进行光倍频实验,意外发现强光辐射晶体数分钟后,晶体的折射率发生了变化,并因此破坏了相位匹配条件,所以这种效应最初被称为"光损伤"(photo-damage)。这种光损伤可以在暗处保持相当长的时间,并在一束均匀光照射下完全消失。Chen[2]等首次意识到可以利用这一效应存储光学信息,从此这种光损伤获得了广泛深入的理论和实验研究,并被重新定义为光折变效应。

目前人们已对无机晶体中光折变效应的微观机制有了较清楚的认识。光生载流子的产生、光生载流子的输运、空间电荷场的建立以及折射率的电光调制被普遍认为是实现光折变效应的4个环节。

首先一束非均匀光照射晶体,晶体内的缺陷、空位或杂质离子均可充当电荷施主或受主。在辐照下产生光生载流子(电子或空穴)。光生载流子或因浓度梯度扩散,或在外电场下漂移,或由光生伏打效应而运动,最终由光照区迁移至暗光区,并被陷阱捕获,形成与光强空间分布对应的空间电荷分布,并按泊松方程(Poisson's equation)产生相应的空间电荷场。空间电荷场的建立使晶格发生畸变,如果晶体不存在反演对称性,空间电荷场将通过一次电光效应(泡克耳斯效应,Pockel effect)在晶体内建立起折射率的空间调制,或者说在晶体中写入折射率相位栅,这就是光折变效应的全过程,图11.1给出了更为直观的说明。

由上述的微观机制可以看出,即使是一束强度较弱的光,只要经历足够长的时间从而在晶体中积累足够密度的空间电荷,都应该能观察到光折变效应。这正是光折变效应与其他非线性光学效应相区别的重要特征之一。一般的非线性光学效应只能在高功率激光下才能体现,而光折变效应在毫瓦级连续激光作用下就可以实现,展现出它在光学信息存储与处理、光学计算技术等方面诱人的应用前景。

光折变效应另一重要特点是它的非局域响应。从图11.1可见折射率相位栅与光强分布间存在相位差,即折射率改变最大处并不对应光辐照最强处。这一相位差的存在所带来的重要结果是导致光折变介质中两束相干光间的能量转移。光折变材料的许多应用就依赖于这种能量转移,如光像放大、激光束导向、光扇限幅器、光学逻辑运算等。

由于光折变效应的上述两大特点,以及与之相关联的众多应用可能带来的材料科学领域的重大突破,对光折变理论的研究和新型光折变材料的研制一直是非线性光学领域的重要任务。迄今为止,已研制出多种类型的光折变材料,并利用它们制成了全息实时存储器、光像放大器、振荡器、相位共轭器、空间调制器以及在光学信息处理和光学计算技术

方面的各种实用器件[3~5]。

从化学组成上看，目前已发现具有光折变效应的材料大体上可分为三类。

(1) 无机晶体：包括铁电晶体，如 $LiNbO_3$、$BaTaO_3$、$LiTaO_3$、$KNbO_3$、$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_3$(SBN)等铁电氧化物，和顺电晶体，如 $Bi_{12}SiO_{20}$(BSO)、$Bi_{12}GeO_{20}$(BGO)、$Bi_{12}TiO_{20}$(BTO)等立方硅族氧化物；

(2) 半导体：如 GaAs、InP、CdTe 等；

(3) 有机/高分子光折变材料。

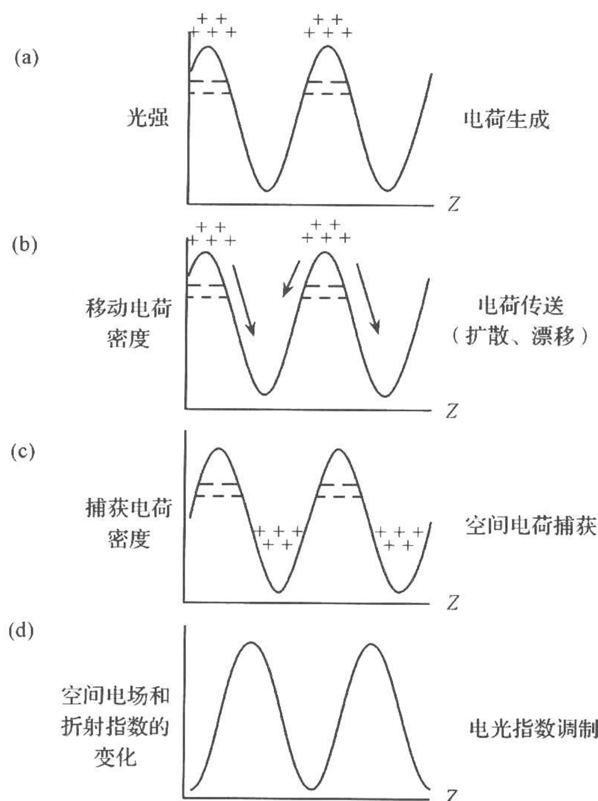


图 11.1　光折变效应微观机制示意图

上述三大类光折变材料中，无机光折变晶体无论在理论上还是在应用方面都是被研究得最为深入系统的。现今利用光折变效应的光学器件也多以这类材料为基础。然而无机光折变晶体的难于生长和成型加工限制了它们更广泛的应用。并且，铁电氧化物晶体的光折变响应速度过慢，而顺电晶体虽有较快的响应速度，但光折变衍射效率等指标又比铁电晶体小得多，同样不利于应用。

半导体光折变材料的最大特点是响应速度极快，这得益于它们具有大的电荷迁移率。遗憾的是它们的电光系数非常小，导致光折变效应非常微弱。

有机/高分子光折变材料的出现是 20 世纪 90 年代的事。1990 年，第一个有机光折变晶体问世[6,7]，它是掺杂微量 7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷(TCNQ)的 2-环辛胺基-5-硝基吡啶(COANP)晶体(图 11.2)。

由于掺杂的有机晶体生长较无机晶体更为困难，所以该类光折变晶体除具有理论研究意义外，实用化的可能性极小。稍后出现的高分子光折变材料与有机光折变晶体截然不同。高分子材料非常易于掺杂多种功能组分，化学方法将功能组分键接到高分子骨架上也较容易实现。此外，高分子材料加工性能优良，可方便制备成薄膜、体块、波导等所需

形态。所以高分子光折变材料从 1991 年被首次报道至今[8]，已经发展壮大成为一个大家族，构成光折变材料中最有发展前景的一类材料。

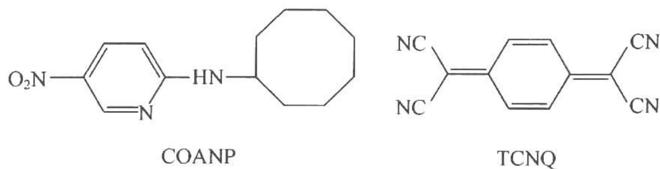


图 11.2　第一个有机光折变晶体的化学组成

11.2　高分子光折变材料的必要组分及性能表征

11.2.1　高分子光折变材料的必要组分及相互间能级关系

由光折变效应的 4 个重要环节(光生载流子的产生、光生载流子的输运、空间电荷场的建立以及折射率的电光调制)可知，一个高分子材料要获得光折变效应，必须具备两个重要性质：光导性和电光效应。因此，有四种组分不可缺少：光敏剂(photo-charge generator, CG)、电荷(空穴或电子)传输成分(charge transporting agent, CTA)，陷阱中心(trapping center, TC)和电光分子或非线性光学分子(nonlinear optical chromophore, NLO)。值得注意的是这四种组分的存在并不保证材料体内光诱导相位栅一定是源于光折变机制，即它们只是实现光折变效应的必要条件。

光折变效应的实现是材料中多种功能组分密切配合、协同作用的结果，这就要求各功能组分间不仅要有很好的性能匹配，还要有很好的相容性(miscibility)。设计合成高分子光折变材料时首先要考虑的就是各功能组分间的能级关系。

图 11.3 给出一个理想高分子光折变材料中各功能组分的能级次序[9]。一般情况下，高分子骨架的吸收都在紫外区域(小于 400nm，如甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等)，所以图 11.3 中示出的高分子骨架的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能差比光敏剂和电光分子的大。

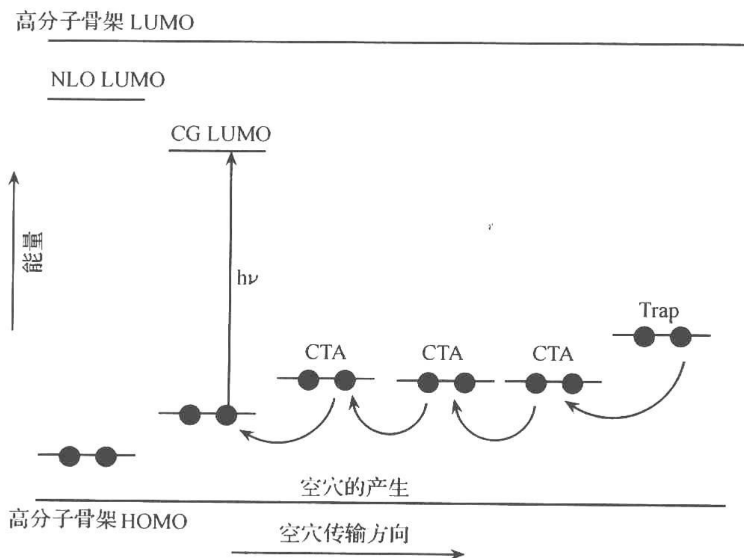


图 11.3　高分子光折变材料中各功能组分的能级关系示意图

由于一次电光效应与二阶非线性光学效应存在一定的内在联系(前者是折射率对外电场的一次响应,后者是分子极化对光频电场的一次响应),所以目前高分子光折变材料中的电光组分往往都是具有很高二阶非线性光学系数(β)的分子。这些分子通常是一端具有强给电子基团,而另一端具有强受电子基团的共轭体系,在可见光的蓝、绿波段有强烈的吸收,这就要求光敏剂分子的跃迁能更小,具有更长波段的吸收。只有这样,才便于选择工作波长以使除光敏剂外的其他各功能组分均不吸光。电光分子及电荷传输分子吸光会增强材料的背景吸收,引起不期望的热效应以及适当条件下产生光致变色相位栅,从而干扰光折变相位栅。所以材料制备中应格外注意光敏剂、电荷传输成分以及电光分子的吸光性质。

此外,使陷阱中心捕获载流子后具有吸光能力可利于光栅的擦除。由于目前对高分子光折变材料中陷阱中心的本质并不十分了解,并出于图解的简明,有关它的 LUMO 没有示出。

图 11.3 还指出各功能组分 HOMO 必要的能级次序(载流子为空穴的情况)。HOMO 及 LUMO 的相对位置可通过电离势或电子亲和势的比较得到。但对于高分子体系,电离势和电子亲和势的测量并不容易,所以依据各功能组分的氧化电位来判断它们 HOMO 能级的高低不失为一种简便的方法[10]。

从图 11.3 可知,为了使激发态光敏剂分子(CG)能够将空穴转移给电荷传输分子(CTA),光敏剂氧化电位 E_{ox}(CG)一定要大于空穴传输分子的氧化电位 E_{ox}(CTA)。同样,要使陷阱中心(TC)能够捕获空穴,E_{ox}(TC)必须小于 E_{ox}(CTA),并且当 $E_{ox}(CTA) - E_{ox}(TC) > k_B T$ 时,被捕获空穴将被牢固束缚(k_B 为玻耳兹曼常量,T 为开氏温度)。一样重要的是 E_{ox}(NLO)一定要大于 E_{ox}(CG),否则以高浓度存在的电光分子将成为空穴的陷阱,从而严重破坏材料的光导性能。

11.2.2 高分子光折变材料的性能表征

1. 光导性及电光效应

高分子材料呈现光折变效应的两个前提条件是光导性和电光效应,对它们的测量成为判断材料是否可能具有光折变性质的首要任务。

假设光生载流子为空穴(这也是高分子光折变材料最为普遍的情况),光电导 σ_{Ph} 可表示为

$$\sigma_{Ph} = pe\mu = (\phi\alpha I\tau_{eff}/h\nu)e\mu \tag{11-1}$$

式中,p 为空穴密度;e 为基本电荷电量;μ 为空穴迁移率;ϕ 为光生载流子量子效率;α 为吸收系数;I 为辐照光强;τ_{eff} 为载流子有效寿命;h 为普朗克常量;ν 为辐照频率。

光电导可以简单地采用直流技术加以测量,更为准确的方法是利用静电放电(xerographic discharge)技术[11]。对于高分子光折变材料,$10^{-14} \sim 10^{-9}$ cm · Ω^{-1} · W^{-1} 的光电导是较为常见的。迁移率可通过飞行时间(time-of-flight)技术测得[12],电成像工业中许多分子掺杂型高分子体系的电荷迁移率都是采用该方法测得的[13,14]。这样便可由式(11.1)计算出光生载流子量子效率,这对光敏剂结构优选是十分必要的。

对于高分子材料的电光响应，目前也已有多种测试方法。Mach-Zehnder 干涉[15,16]被用来测量较厚高分子薄膜的电光系数，而较薄极化高分子膜的电光系数多采用反射（reflectance）[17,18]和衰减全反射（attenuated total reflection，ATR）[19]方法测量。

2. 四波混频

一个体系经测试具有光导性和非零电光系数，只能说明它可能具有光折变效应。可靠的证据还是要通过全息光学技术获得。对于高分子光折变材料，最常用的两种全息光学技术是四波混频（four-wave-mixing）和二波耦合（two-beam-coupling）[9]，这里首先介绍四波混频技术。

图 11.4 为四波混频实验的光路示意。两束相同偏振方向（s-偏振或 p-偏振）的相干光（光束 1 与 2）交汇于高分子薄膜表面，它们与薄膜法线夹角分别为 θ_1 与 θ_2。这两束写入光在薄膜中干涉形成明暗相间的光强分布，其周期性可表示为

$$\Lambda_G = \lambda_0 / \{2n\sin[(\theta_2 - \theta_1)/2]\} \tag{11-2}$$

式中，n 为材料的折射率；λ_0 为写入光波长。

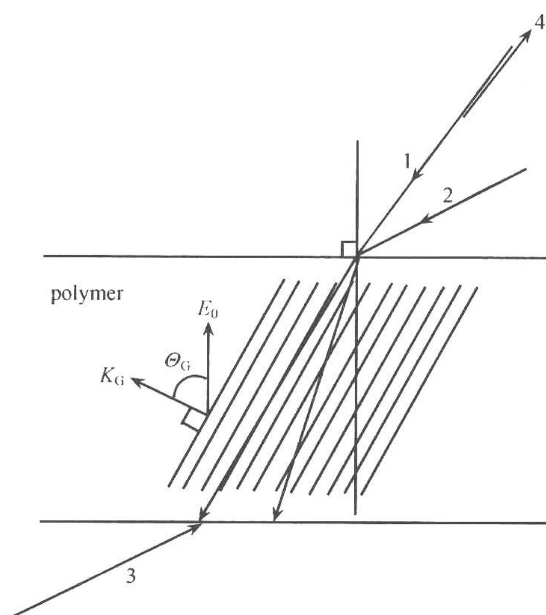


图 11.4　四波混频光路图

该光强分布的光栅波矢量 $\boldsymbol{K}_G = 2\pi/\Lambda_G$，方向垂直于光强分布的明暗面。假设高分子薄膜中的电光分子是沿膜的法线方向定向排列，实验中将膜的法线相对于入射光角平分线旋转适当角度，这样沿光栅波矢量 $\boldsymbol{K}_G$ 方向的电光分量 r_e 就不为零。同时这一倾斜构型也在 $\boldsymbol{K}_G$ 方向提供了一个非零的外电场分量，从而有助于光生载流子沿 $\boldsymbol{K}_G$ 方向漂移。这种光路排布方式是高分子光折变材料测试中普遍采用的。

另一束强度非常弱的读出光（光束 3）沿光束 2 的反方向传播，它的波长与写入光强一致。经材料衍射后的出射光（光束 4）将沿光束 1 的反方向传播。光束 4 与光束 3 的强度之比被定义为衍射效率 η。它是衡量光折变材料的一个重要参数，许多光折变材料的重要应用（如相位共轭）都要求材料具有大的衍射效率。

如果待测薄膜具有光折变效应，并且玻璃化温度 T_g 较低，那么 η 将会强烈依赖于外电场。这是因为外电场的有无及高低会显著影响电光分子的取向，即改变材料的有效电光系数，从而决定 η 的大小。

但仅仅观测到 η 的电场依赖性并不能保证折射率相位栅源于光折变机制。许多光化学及光物理过程可以导致折射率的改变并可被外电场增强，那么这些过程引起的折射率相位栅也将呈现出电场依赖特性。所以通过检验读出光的偏振各向异性来证实场依赖光栅的光折变起源就成为必要的手段。

当两束相同偏振方向的写入光在材料中写入折射率相位栅后，可以考察读出光的偏振方向对 η 的影响。已知极化高分子的电光张量的对称性决定着光栅读出的偏振各向异性[20]。对于具有 $C_{\infty v}$ 对称性的薄膜，只有 r_{33} 和 $r_{13}=r_{23}=r_{42}=r_{51}$ 不为零（r 为电光系数），当采用上述光路进行四波混频实验时，s-偏振和 p-偏振读出光的衍射效率将分别为

$$\eta_s = \sin^2\left[\frac{\pi n^3 r_{13} E_{sc} d\cos\theta_G}{2\lambda_v(\cos\theta_2\cos\theta_1)^{1/2}}\right] \tag{11-3}$$

$$\eta_p = \sin^2\left[\frac{\pi n^3 r_e^p E_{sc} d\cos(\theta_2-\theta_1)}{2\lambda_v(\cos\theta_2\cos\theta_1)^{1/2}}\right] \tag{11-4}$$

式中，d 为膜厚；θ_G 为光栅波矢量与膜法线间的夹角（图 11.4）。如果假设高分子薄膜的折射率为 1.7，并且 $\theta_1=18.4$，$\theta_2=33.1$，$\theta_G=64.2$，那么对于读出光为 p-偏振时的有效电光系数 $r_e=1.3r_{13}$，这样 $\eta_p/\eta_s=8.3$[9]。如果实验测试结果与该值很好地吻合，将是光折变效应的一个强有力的佐证。但事实上最有说服力的判据还是来自于二波耦合实验，而且该实验操作上也更为方便。

3. 二波耦合

如前所述，光折变效应最大的特点之一就是其非局域响应，其直接结果是造成光束间的能量转移。二波耦合实验可测量出这种能量转移的效率。

二波耦合实验记录任意一束写入光的透射光强从另一束写入光开启至体相位栅达到稳态时的变化过程。通过两束透射光强的变化规律可以判断相位栅的属性。如果一束透射光强度增加，另一束透射光强度减弱，而且增加的量近似于减少的量，就说明折射率相位栅与光强分布间有一相位差，从而确证光折变机制。源于其他局域响应机制的相位栅（如光致变色相位栅）观测不到这种非对称的能量转移现象[21]。

定义 $\gamma_0=P_{\text{信号光,开户泵浦光}}/P_{\text{信号光,关闭泵浦光}}$，$P_{\text{信号光}}$ 为被考察写入光的透射光强，归一化的光束耦合增益系数（或称能量转移效率）Γ 可表示为

$$\Gamma=\frac{1}{L}\left[\ln\gamma_0\beta-\ln(\beta+1-\gamma_0)\right] \tag{11-5}$$

式中，β 为两束写入光的光强之比；$L=d/\cos\theta$ 为被增益光束的光程。当 $\Gamma-\alpha>0$ 时，将实现净增益，即透射光强度大于入射光强度。在实际应用中为获得净增益，常使 $\beta>>1$。

11.2.3 外电场对高分子光折变材料的影响

如前所述,高分子光折变材料的衍射效率 η 强烈依赖于外电场。这归因于外电场能够使电光分子定向排列从而获得有效电光系数。其实外电场的作用远不止如此,它与光生载流子的产生和输运都有着密切的联系。

首先,高分子光折变材料的光生载流子量子效率 Φ 是具有强烈外电场依赖性的。光敏剂吸收光子后产生电子-空穴对,此时有两个相反的过程相竞争:一个是电子-空穴对解离为自由的电子和空穴,另一个是发生复合回到基态。外电场的存在会有助于解离过程,从而显著提高光生载流子量子效率,这是有机光导材料中的普遍现象[13,22~24],并可以很好地用 Onsager 理论加以理论描述[25]。对于无机光折变晶体,Φ 一般与外电场无关。

其次,高分子光折变材料中光生载流子的输运也相关于外电场,并在多数场合下有式(11.6)所示的关系[14,26~29]:

$$\mu \infty \lg (E)^{1/2} \tag{11-6}$$

式中,μ 为光生载流子迁移率;E 为外电场场强。

第三,高分子光折变材料的电光系数或二阶非线性光学效应必须通过外电场的极化来实现。极化的同时也消除了材料原有的对称中心(分子无规排列时体系存在对称中心)。当材料的玻璃化温度 T_g 较高时,极化需要在 T_g 温度附近进行,待温度降至室温后去除极化电场。这种情况下分子的定向排列可维持相当长的时间。对于低 T_g 的材料,极化室温下就可进行,当然外电场一去除,定向排列的电光分子也很快弛豫为无规则排列。

11.3 高分子光折变材料

使一个高分子体系成为潜在的光折变材料的最简单的方法就是将光折变效应所必需的功能组分以客体掺杂到高分子主体中。实际情况是至少将一种功能组分化学键合到高分子骨架上,以使材料中非功能性成分所占比重最小。

由于光折变性能取决于材料的光导性和电光效应,所以光生载流子输运成分(CTA)和非线性光学分子(NLO)在材料中所占比重最大。根据这两种组分同高分子骨架的关系,可以将目前已有的高分子光折变材料大致分为三类:①NLO 连接到高分子骨架上,即使用非线性光学高聚物;②CTA 连接到高分子骨架上,即使用光导性高聚物;③NLO 和 CTA 均连接到高分子骨架上,这被称为全功能型高分子光折变材料。

值得注意的是由于对陷阱中心的本质尚无清楚的认识(普遍认为结构缺陷和杂质充当高分子光折变材料中的陷阱中心),所以在目前已制备的大多数高分子光折变材料中均未人为添加该组分。

下面就上述的三类高分子光折变材料一一说明。

11.3.1　以非线性光学聚合物为基础的高分子光折变材料

目前有两种类型的非线性光学聚合物被用以制备光折变材料。第一种是非线性组分作为环氧树脂的交联剂被固着在高分子骨架上；第二种是非线性组分以侧基的形式连接到高分子骨架上。表 11.1[9] 列出较早出现的几种该类型高分子光折变材料的组成及重要指标参数，其中非线性聚合物(NLO)及光敏剂(CG)、电荷输运分子(CTA)的化学结构分别示于图 11.5 和图 11.6 中。

1. 交联型

表 11.1 中所列的 bisA-NPDA:DEH 是第一个被证实具有光折变效应的高分子材料[8]。非线性组分 4-硝基-1，2-二胺基苯(NPDA)作为交联剂被固定在高分子链间。DEH 则担负输送光生空穴的任务[30]。由于 NPDA 在工作波长 647nm 处有微弱吸收，所以它还起到光敏剂的作用，在整个体系中扮演双重角色。该体系的 T_g 温度较低(只是部分交联)，NPDA 的定向排列可在室温下操作。

表 11.1　以非线性光学高聚物为基础的高分子光折变材料的光学性质

NLO	CTA^A	CG^B	λ/nm	α/cm^{-1}	η_{ss}^C	τ/s^D	Γ/cm^{-1C}
bisA-NPDA[8,33]	DEH	无	647	10	5×10^{-5E}	100^F	0.33
bisA-NPDA[33]	DENH	无	647	10	1×10^{-5}	—	—
bisA-NPDA[33]	DECH	无	647	10	9×10^{-6}	—	—
NNDN-NAN[33]	DEH	无	647	—	1×10^{-3G}	—	—
PMMA-PNA[34]	DEH	无	568	5.9	1×10^{-5}	2	0.23
			647	1.1	4.9×10^{-6}	7	0.11
PMMA-MSAB[37]	TTA^H	BDK^I	633	75	3.2×10^{-5J}	—	—
PMMA-PNA[36]	DEH	C_{60}^K	647	3.4	4.8×10^{-5}	0.25	0.6
PMMA-PNA[36]	DEH	TNF	647	3.2	1.1×10^{-5}	10	—
PMMA-PNA[36]	DEH	Sq	647	12	1.8×10^{-5}	28^L	—
PMMA-PNA[36]	DEH	An-TCNQ	647	25	3.3×10^{-5}	2.3^L	—
PMMA-PNA[36]	DEH	p-dci	647	40	8×10^{-6M}	0.16	2.2^M
bisA-NAT[36]	DEH	无	676	18	—	—	1.8^M
			753	2.4	—	—	1.2^M
bisA-NAT[38]	DEH^N	无	650	118	1.1×10^{-20}	—	—

A:如不另注，浓度为 30wt%；B:如不另注，浓度为 0.1wt%；C:如不另注，样品厚度为 350μm，$E_0=11V\cdot\mu m^{-1}$；D:如不另注，光强为 $1W\cdot cm^{-2}$；E:$E_0=12.5V\cdot\mu m^{-1}$；F:$13W\cdot cm^{-2}$；G:$E_0=8.5V\cdot\mu m^{-1}$；H:31%；I:0.03%；J:300μm，$E_0=32.5V\cdot\mu m^{-1}$；K:0.2wt%；L:估计值，见文献[36]；M:36μm，$E_0=55V\cdot\mu m^{-1}$；N:40%；O:145μm，$E_0=13.8V\cdot\mu m^{-1}$；α:吸收系数；η:稳态衍射效率；τ:响应时间；Γ:二波耦合增益系数。

将 350nm 厚的高分子薄膜夹在两片导电玻璃中间，导电玻璃作为外电场的两极，实验光路同图 11.4，衍射效率 η 的动态行为示于图 11.7[9]。

图 11.7 的(a)中，在外电场 E_0 存在下，当 $t=0$ 时打开两束写入光，η 缓慢增加，这一

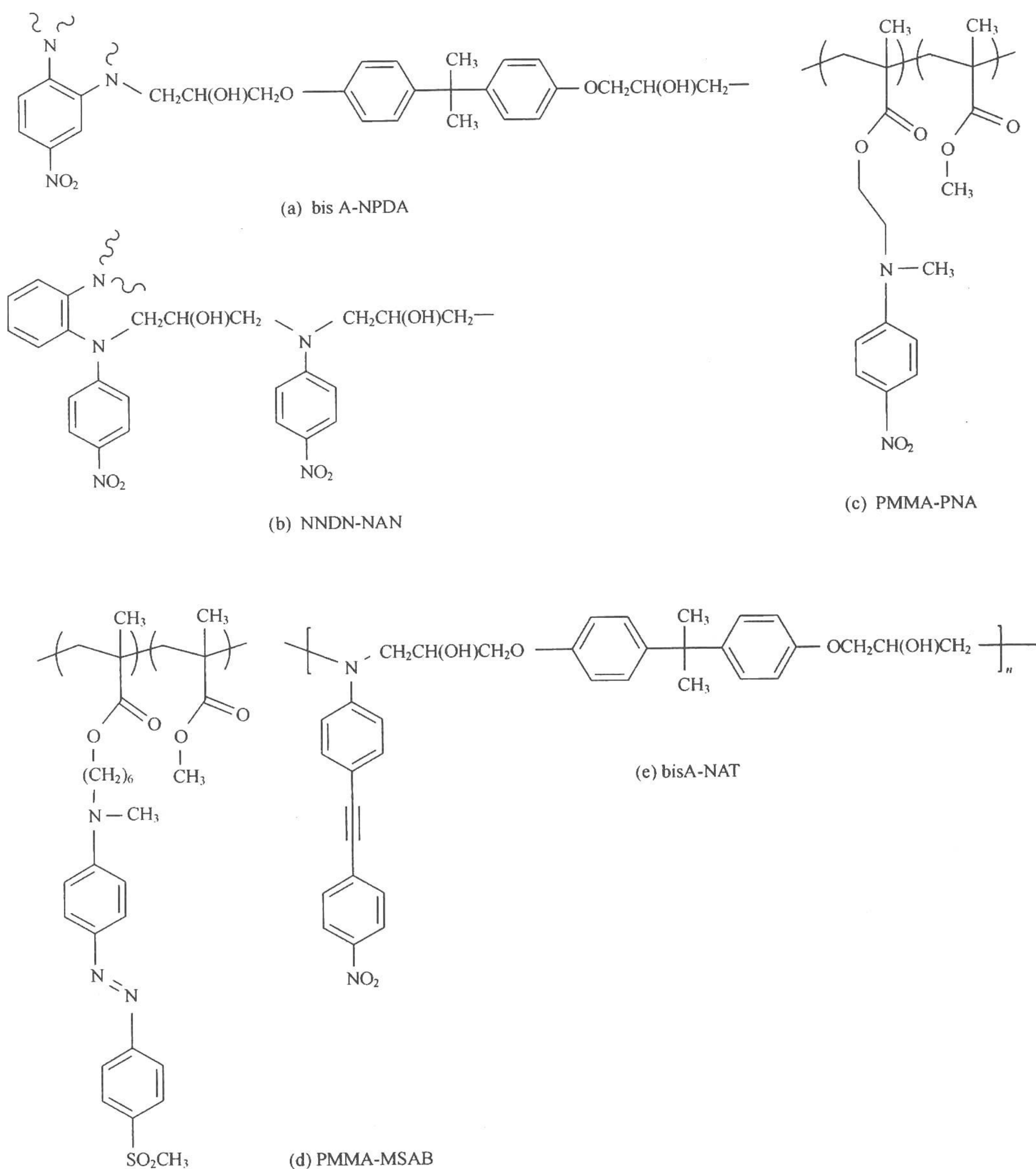


图 11.5　非线性光学高聚物 bisA-NPDA、NNDN-NAN、PMMA-PNA、PMMA-MSAB、bisA-NAT 的化学结构

阶段实际上是空间电荷场的建立过程。随光照时间延长，光生载流子密度及相应空间电荷场强度也随之增加，通过电光调制的折射率变化也愈大，所以 η 缓慢爬升。在 80s 时刻关闭写入光，薄膜被一束均匀光（即读出光）照射，相当于光栅擦除，η 逐渐减小。

在图 11.7 的(b)中，在 η 达到最大值后关闭写入光（此时刻设定为 0），6.4s 时去除外电场，η 迅速下降，这种电场依赖性说明折射率相位栅与电光分子的定向排列有关，即可能是光折变机制。重新施加同样强度的外电场，η 并不能完全回复原值，这是因为材料的暗电导降低了空间电荷场强度。

(a) DEH (b) DENH (c) DECH

(d) TTA (e) BDK (f) TNF

(g) Sq (h) An

(i) p-dci

图 11.6 电荷输运分子(DEH、DENH、DECH、TTA)及光敏剂(BDK、TNF、Sq、An、p-dci)的化学结构

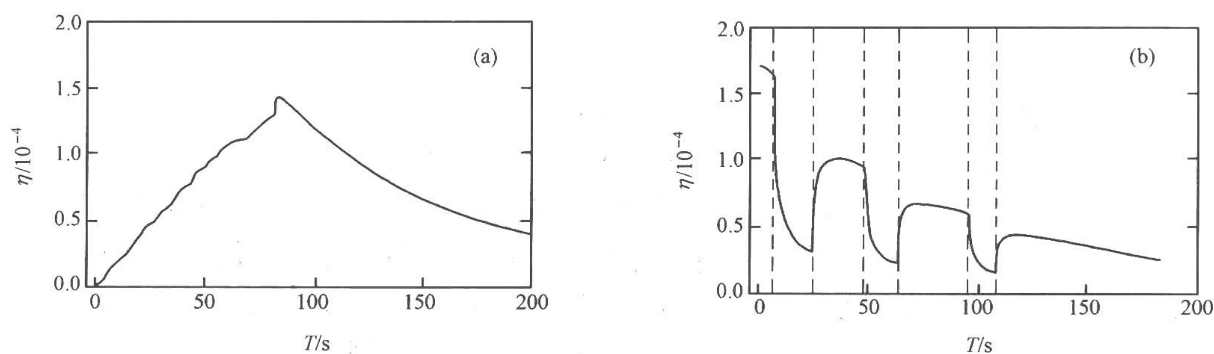


图 11.7 bisA-NPDA:DEH 体系的光折变光栅的动态行为

($\lambda = 647$nm, $E_0 = 11.4$V/μm)

在此基础上,考察读出光的偏振各向异性,测得 $\eta_p/\eta_s = 6\pm2$,与理论值在实验误差

范围内有较好的一致性。由四波混频实验得到的初步性结论在后继的二波耦合实验中得到了彻底的肯定[31,32]，测得二波耦合增益系数 $\Gamma = 0.33\ \mathrm{cm}^{-1}$。由于工作波长下体系的吸收系数 $\alpha = 10\ \mathrm{cm}^{-1}$，所以该体系中没有实现净增益。

另一个例子是 NNDN-NAN：DEH 体系[33]。由于该体系只有四波混频数据（表 11.1），没有二波耦合实验的进一步确证，所以对折射率相位栅的光折变效应归属应该慎重。

理论上讲，可以在外电场存在下进行交联。这样在最终制得的高 T_g 交联高分子中的电光分子具有定向排列，并能在室温下长期保存。可实际上当交联完全时，体系的光学性质明显下降（起因于小分子掺杂组分的相分离）。即便不完全交联，也常出现光学及电光性质的不均一，这都严重阻碍了它们的实用化。

2. 侧基型

在 PMMA-PNA：DEH 体系中[34]，电光组分对硝基苯胺（PNA）以侧基的形式连接到聚甲基丙烯酸甲酯的骨架上。光导性同样是通过掺杂质量百分含量高达 30%的 DEH 来实现。四波混频实验显示除光折变机制外还有其他因素对体系相位栅做出了贡献。更可靠的证据来自二波耦合实验，测试结果不仅证实相位栅主要源于光折变机制，而且还测得折射率相位栅与光强分布间有 90°的相位差。

在该体系中，光敏剂的作用得到了较系统的探讨[35,36]。所用光敏剂分别为 TNF、蒽-TCNQ 复合物、方酸染料、C_{60} 和 p-dci（表 11.1、图 11.6）。实验发现 C_{60} 和 p-dci 是较优异的两种光敏剂，在这两种情况下体系有较高的稳态衍射效率和较快的响应速度，与此同时体系的吸收系数 α 并无过大的增加。

PMMA-MSAB：TTA：BDK 也是一个以 PMMA 为骨架的潜在高分子光折变材料（表 11.1）[37]。四波混频实验观测到衍射效率的外电场依赖性，但有关读出光的各向异性及二波耦合实验未见报道。

BisA-NAT：DEH 是另一个被确证具有光折变效应的高分子体系（表 11.1）[36,38]。由于电光分子 NAT 只有两个活性位置，所以同单体反应后只能得到线性聚合物。在文献[36]所述实验条件下，该体系具有大于 90℃的 T_g，高温极化后体系的电光吸收 $n^3 r_e = 3.4\ \mathrm{pm \cdot V^{-1}}$，可维持数月不变。尽管如此，四波混频实验仍必须在外电场存在下进行，以保证空间电荷场可以有效建立（见 11.2.3 节）。当外电场 $E_0 = 55\mathrm{V \cdot \mu m^{-1}}$ 时，测得稳态衍射效率 $\eta_{ss} = 8\times10^{-6}$，同时 $\eta_p/\eta_s = 9.5\pm1$ 也与理论值相吻合。在 647nm、676nm 和 753nm 三个工作波长下，二波耦合实验表明一束写入光透射强度的增加总伴随着另一束写入光透射强度相同程度的减弱，并且利用光栅转化技术测得折射率相位栅与光强分布间有 90℃的相位差。这些都证实体相位栅的光折变机制。

Ducharme 等[38]也研究了 BisA-NAT：DEH 体系。不同的是他们采用较短的聚合时间从而获得了一个 T_g 温度较低的体系（59℃），掺杂 DEH 后体系可在室温下极化。一个 145μm 厚的薄膜在 650nm 工作波长及 $13.8\mathrm{V \cdot \mu m^{-1}}$ 外电场下测得稳态衍射效率为 1.1×10^{-3}，较 Silence 的体系[36]高了近 3 个数量级。

11.3.2 以光导性聚合物为基础的高分子光折变材料

表 11.2[9] 列出报道较早的该类高分子光折变材料的组成及光折变性能指标。各功能组分的化学结构示于图 11.8 和图 11.9 中。与非线性光学聚合物不同，目前用于光折变材料制备的只有两种光导性聚合物：聚乙烯咔唑(PVK)和聚硅烷衍生物。

表 11.2 以光导性高聚物为基础的高分子光折变材料的光学性质

CTA	NLO[A]	CG[B]	λ/nm	α/cm^{-1}	η_{ss}^{C}	τ/s^{D}	Γ/cm^{-1C}
PVK[39]	DEANST	C_{60}^{E}	633	205	2×10^{-5F}		
PVK[36,40]	FDEANST	TNF	647	32	8.5×10^{-3G}	0.075	11.0^{G}
PVK[42]			676	17	1.3×10^{-2G}	0.135	9.9^{G}
PVK[42]			753	1.4	1.0×10^{-3G}	7.6	8.6^{G}
PVK[42]	PDCST	TNF	753	2.3	3.7×10^{-3}		7.8
PVK[42]	MBANP	TNF	753	0.9	1.7×10^{-4}		2.6
PVK[42]	MTFNS	TNF	753	0.6	1.2×10^{-5}		1.2
PVK[42]	DEAMNST	TNF	753	10	1.5×10^{-3}		8.0
PVK[42]	DEANST	TNF	753	10	2.3×10^{-3}		5.0
PVK[42]	DEACST	TNF	753	11	2.0×10^{-4}		2.1
PVK[42]	DEABNB	TNF	753	40	9.9×10^{-5}		3.2
PVK[42]	DTNBI	TNF	753	49	3.8×10^{-4}		5.4
PVK[42]	FDEANST	p-dci[H]	753	<0.5	4.5×10^{-4}	23	2.3
PVK[42]	FDEANST	C_{60}^{H}	753	0.9	1.1×10^{-3}	3.0	9.0
PVK[46]	Coumarin-153[I]	C_{60}^{H}	647	14	7.7×10^{-6J}	0.09	0.25^{J}
PVK[46]	Coumarin-153[I]	TNF	647	7.4	5.2×10^{-6K}		0.27^{K}
PVK[46]	FDEAMNST[L]	C_{60}^{H}	753	1	1.1×10^{-4M}	0.04	1.7^{M}

A：如不另注，浓度为 33wt%；B：如不另注，浓度为 1.3wt%；C：如不另注，样品厚度为 125μm；E_0 = 32V/μm；D：如不另注，光强为 1W·cm^{-2}；E：1.9%；F：样品厚 100μm，E_0 = 50V·μm^{-1}；G：E_0 = 40V·μm^{-1}；H：0.2wt%；I：20wt%；J：样品厚 350μm，E_0 = 11.4V·μm^{-1}；K：样品厚 350μm，E_0 = 14.3V·μm^{-1}；L：40wt%；M：样品厚 175μm，E_0 = 16V·μm^{-1}。

1. 聚乙烯咔唑型

Zhang 等[39]首次制备出以聚乙烯咔唑为空穴传输组分的高分子光折变材料。掺杂的小分子电光分子是 DEANST(见图 11.9，质量百分含量为 32%)，以 C_{60} 作为光敏剂(质量百分含量为 1.9%)。100μm 厚的薄膜经 70℃ 和 25V·μm^{-1} 电场极化后进行四波混频实验，观测到衍射效率的电场依赖性，当外电场为 50V·μm^{-1} 时稳态衍射效率为 2×10^{-5}。二波耦合实验中也获得了两束写入光的非对称耦合，从而证实了相位栅的光折变属性。

第二个被报道的以 PVK 为基础的高分子光折变材料是 PVK：FDEANST：TNF 体系[40]。TNF 是光敏剂，它与 PVK 基态下形成电荷转移复合物，该复合物在长波段有吸收，从而使体系在长波段具有光导性质[22,41]。FDEANST 与 DEANST 比较，只是苯环 3 位上的氢被氟原子取代，这使得它的吸收光谱较 DEANST 蓝移，因此在工作波长的吸

收少于 DEANST，这对光折变效应是十分有利的因素（见 11.2.1）。该体系 T_g 只有 40℃，极化可在室温下进行，而去极化作用也在外电场去除后迅速发生。

在 647nm、676nm 和 753nm 三个工作波长下，四波混频实验均显示出衍射效率的场依赖性。在 647nm 和 40V・μm^{-1}外电场条件下稳态衍射效率达到 1.2%。这比 Ducharme[38]等的结果（bisA-NAT：DEH 体系）还高出两个数量级。

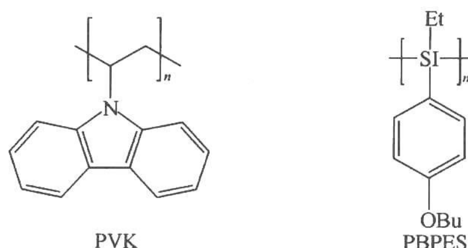


图 11.8　光导性高聚物 PVK 和 PBPES 的化学结构

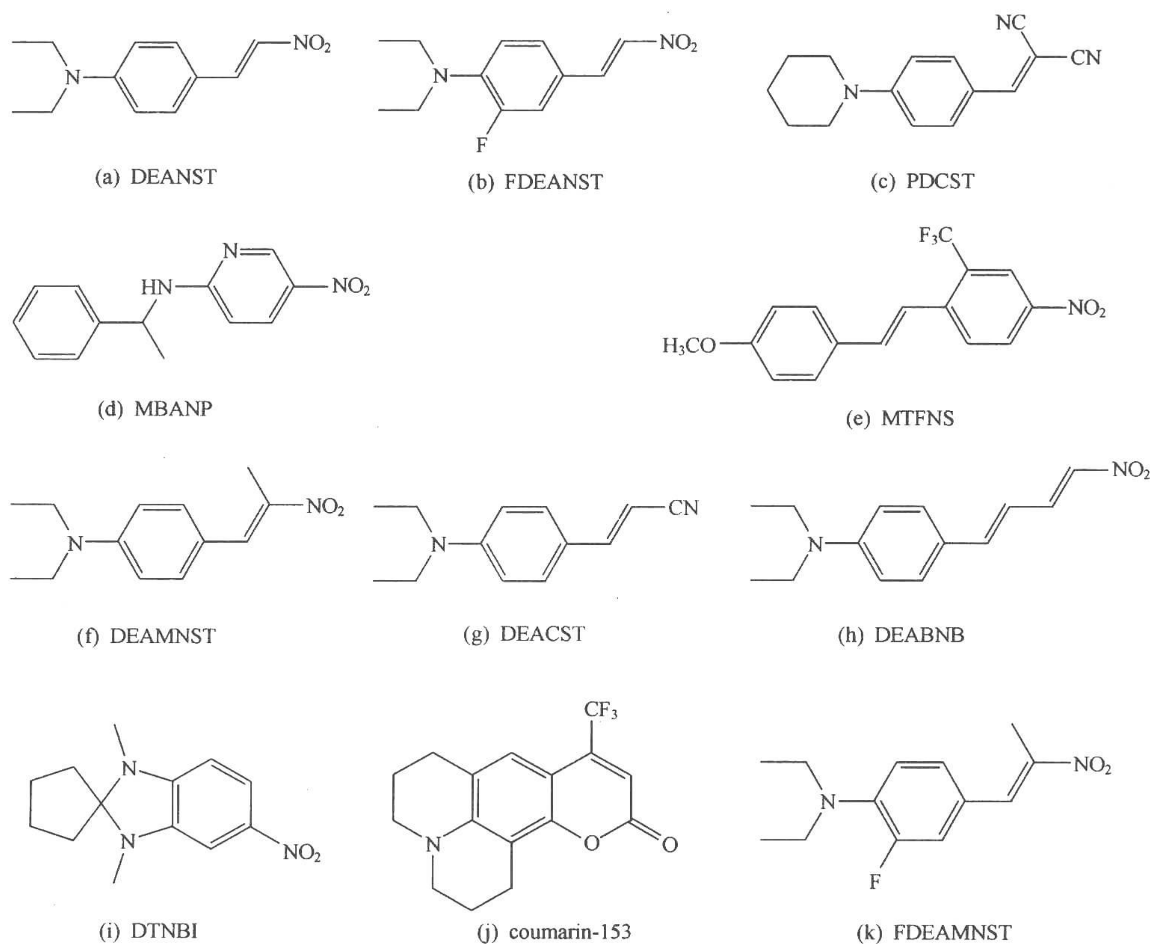


图 11.9　几种电光分子的化学结构

更值得一提的是该体系是第一个实现二波耦合净增益的高分子光折变材料。在 753nm 和 40V・μm^{-1}外电场条件下，增益系数 Γ 为 8.6cm^{-1}，这超出材料在此波长下的吸收系数（$\alpha = 1.4cm^{-1}$）6 倍多。尽管 Γ 在 647nm（11.0 cm^{-1}）和 676nm（9.9 cm^{-1}）工作波长下更大，但材料相应的吸收系数却分别为 32cm^{-1}和 17cm^{-1}，所以在这两个波长下无

法实现净增益。这也说明光折变材料对体系的光吸收特性有较严格的要求。

PVK：FDEANST：TNF 体系所呈现出的优异的光折变性能带动了以 PVK 为基础的高分子光折变材料的研究。这是迄今为止被研究得最为深入系统的一类高分子光折变材料。例如，文献[42]中，作者考察了不同电光分子及光敏剂对材料性能的影响(表 11.2)。9 种电光分子(图 11.9)在二阶非线性性能、吸光性质和分子大小上各不相同，其中 MBANP 和 DTNBI 只有一个单一的苯环作为 π 共轭体系，另外 5 个电光分子(FDEANST、PDCS、DEAMNST、DEANST 和 DEACST)具有苯乙烯型的 π 共轭体系，而剩余的两个电光分子(MTFNS 和 DEABNB)则具有更长的 π 共轭体系。结果表明：苯乙烯型的电光分子获得最大的稳态衍射效率，而具有长共轭体系的两个电光分子的稳态衍射效率最小。

其实高分子材料光折变性能与电光分子的结构间的关系受多种因素制约，最重要的莫过于有效电光系数 r_e。而电光分子的二阶分子极化率 β、基态偶极矩 μ 及它们空间上的定向排列程度都会显著影响有效电光系数，因此要清楚表述电光分子结构与光折变性能间的关系是极为困难的。已知非线性光学分子的 β 一般随共轭长度增加而增大[43]，但共轭长度加大会造成分子在电场下取向能力减弱，所以为了获得最佳光折变性能，有时是要牺牲电光分子的分子超极化率 β。

二波耦合增益 Γ 的变化规律与稳态衍射效率相仿，只有电光分子 FDEANST、PDCST、MBANP 和 MTFNS 实现了净增益[42]。其他 5 个电光分子在工作波长存在明显的吸收，由于过高的吸收系数导致没有出现净增益。可见电光分子在工作波长不吸光是获得高效光折变性能的重要条件。

此外，设计电光分子时，在考虑上述的电光系数、分子大小及吸光性质的同时，还要注意它与高分子掺杂体系的各功能组分间应有好的相容性。例如 4-(二氰基乙烯基)-*N*，*N*-二乙基苯胺:PVK：TNF(30.4：68.1：1.5 wt%)体系(80μm 厚薄膜)四波混频稳态衍射效率为 7.4×10^{-4}($E_0 = 19\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)，0.17$\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$写入光强下(632.8nm)的光折变响应时间为 400ms[44]；而 4-(二氰基乙烯基)-*N*，*N*-二甲基苯胺:PVK：TNF 体系由于电光组分同 PVK 相容性不好，致使成膜后电光分子与 PVK 分相，未能观测到光折变效应。

光敏剂决定着材料的吸光能力 α 和光生载流子效率 Φ，它的改变会显著影响光折变响应时间 τ。从表 11.2 可知，PVK∀：FDEANST 体系中以 C_{60} 作为光敏剂时具有最快响应，以 *p*-dci(图 11.6)作光敏剂时响应最慢[42]。除此之外，敏化剂的不同也会引起材料的稳态衍射效率和二波耦合增益系数都发生较大的变化。

1994 年 Meerholz[45]报道了一个以 PVK 为基础的光折变材料，光敏剂为 TNF，电光分子是 2,5-二甲基-4-(*p*-硝基苯基偶氮)茴香醚(DMNPAA，见图 11.10)，并加入增塑剂 *N*-乙基咔唑(ECZ)使体系的 T_g 温度降低为 40℃，各组分的质量比为 DMNAPP：PVK：ECZ：TNF = 50：33：16：1。四波混频实验测得其最大稳态衍射效率高达 86%($E_0 = 61\text{V}/\mu\text{m}$，写入光为 *s*-偏振，读出光为 *p*-偏振)，二波耦合实验中两束 *p*-偏振写入光的耦合增益系数 $\Gamma_p = 220\ \text{cm}^{-1}$($E_0 = 90\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)。由于在工作波长 675nm 处高分子薄膜的吸收吸收 α 仅为 13cm^{-1}，该体系的净增益系数高达 207cm^{-1}。该体系的稳态衍射效率和二波耦合净增益系数两项指标不仅是当时报道的高分子光折变材料中最高的，也远远优于无机及半导体光折变材料，充分展示了高分子光折变材料的优越性。

在 DMNPAA：PVK：ECZ：TNF 体系的启发下，Zobel[46] 等将咔唑基团通过一亚甲基链接枝到聚甲基硅氧烷骨架上。由于聚甲基硅氧烷有较好的柔韧性，加上咔唑基团还通过一个短柔性链与之相连，这样获得的高聚物具有较低的 T_g 温度（51℃），掺杂电光分子 DMNPAA（43wt%）和光敏剂 TNF（1wt%）后体系的 T_g 温度低于 25℃，所以没有添加增塑剂。该体系也显示出非常优异的光折变性能：80V·μm^{-1} 外电场下稳态衍射效率达 60%，二波耦合增益系数接近 $210cm^{-1}$。

另一个具有良好光折变性能的体系是 PVK：TCP：C_{60}：APSS[47]（质量百分含量为 47.7：47.6：0.2：4.5，TCP 及 APSS 的结构示于图 11.10 中），其中 APSS 是增塑剂。该体系在 71V·μm^{-1} 的外电场下 488nm、514.5nm 和 623.8nm 三个工作波长处都获得了净二波耦合增益系数（分别为 $15cm^{-1}$、$37cm^{-1}$ 和 $43cm^{-1}$），稳态衍射效率为 20%～40%。

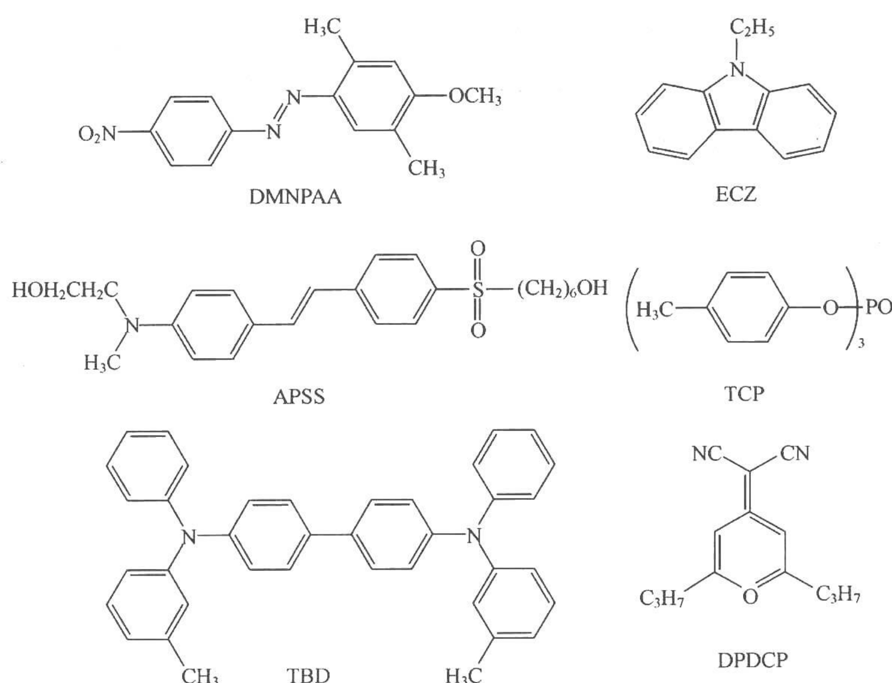


图 11.10　电光分子（DMNPAA、APSS、DPDCP）、空穴传输分子（TBD）和增塑剂（ECZ、TCP）的化学结构

2. 聚硅烷型

Silence 等[48]研究了 3 个聚硅烷型高分子光折变材料，它们分别是 PBPES：Coumarin-153：C_{60}、PBPES：Coumarin-153：TNF 和 PBPES：FDEAMNST：C_{60}，有关结构如图 11.8 和图 11.9 所示。PBPES 自身的 T_g 较低（55℃），在大量小分子掺杂剂存在下，三个体系的极化均可在室温下进行。四波混频和二波耦合测试被用来证实光折变机制。其中 PBPES：FDEAMNST：C_{60} 体系获得了 $0.7cm^{-1}$ 的净增益系数（$\Gamma = 1.7cm^{-1}$、$\alpha \approx 1.0cm^{-1}$），响应时间 τ 在 1W·cm^{-2} 写入光强下（647nm）为 39ms，这是当时文献报道的具有最快响应的高分子光折变材料。

11.3.3　全功能型高分子光折变材料

同前两类高分子材料相比，全功能型高分子光折变材料有两个潜在的优点：①由于功

能组分是化学键合到高分子骨架上，所以制备过程中不会出现分相和功能组分升华，而这两种情况对非全功能型高分子光折变材料来说是经常遇到的；②往往具有较高的 T_g 温度，极化后建立起的电光性质可长期保持，而非全功能型材料的 T_g 多较低，电光性质难于保持。

但全功能型高分子光折变材料的缺点也是明显的：①非线性组分与电荷传输组分同在一个高分子链上，可能会阻断电荷传输通路；②合成难度极大，从而使组分结构的调控失去灵活性。

Yu 等在全功能型高分子光折变材料的研究中有非常出色的工作[49～54,58,62,63]，他们开发出三种全功能型高分子光折变材料：聚亚胺酯型、共轭骨架型和聚酰亚胺型。

1. 聚亚胺酯型[50～54]

图 11.11 给出含各功能基团单体的结构及它们最大吸收峰位置，利用这些功能性单体制备出的聚亚胺酯型高分子材料（聚合物 **1**、**2** 和 **3**）的组成也列于图 11.11 中。它们的光导、电光及光折变性质列于表 11.3 中。

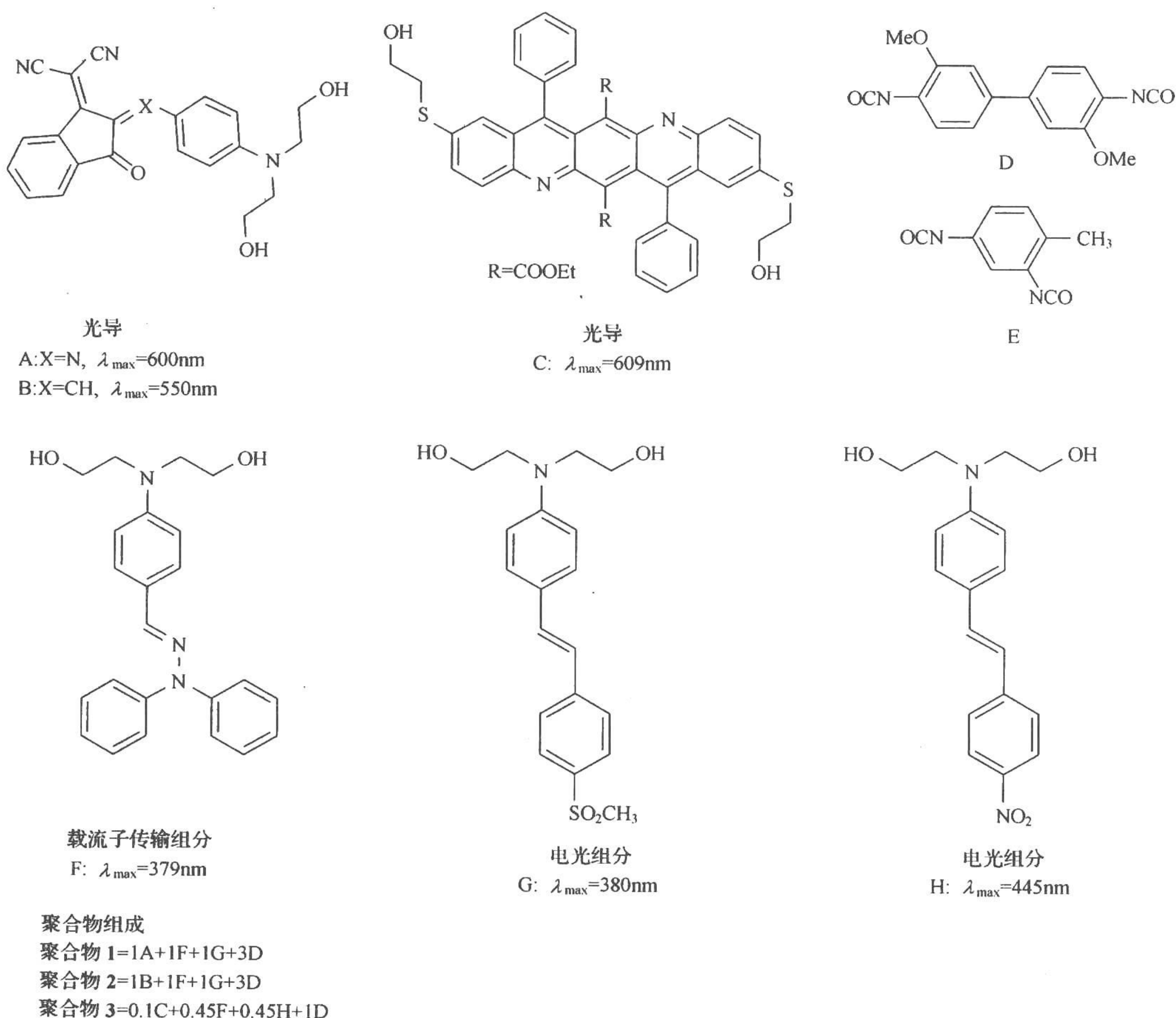


图 11.11　聚亚胺酯型全功能光折变聚合物（**1**～**3**）的单体结构及吸收峰位置

表 11.3 聚亚胺酯全功能型光折变聚合物的性质

聚合物	光导性质	电光性质	光折变性质
1	$I_{ph}=1.5\mu A^{A}$	$r_{33}=12.2pm\cdot V^{-1C}$	$\Gamma_{max}=2.3cm^{-1E}$
2	$I_{ph}=1.5\mu A^{A}$	$r_{33}=13.0pm\cdot V^{-1C}$	$\Gamma_{max}=2.3cm^{-1E}$
3	$\sigma_{ph}=1.3\times10^{-13}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1B}$	$r_{33}=4.0pm\cdot V^{-1D}$	$\Gamma_{max}=0.88cm^{-1F}$

A：$E_0=1000kV\cdot cm^{-1}$，$I=400mW\cdot cm^{-2}$，$\lambda=632nm$；B：$E_0=290kV\cdot cm^{-1}$，$I=270mW\cdot cm^{-2}$，$\lambda=690nm$；C：$\lambda=632nm$；D：$\lambda=690nm$；E：$E_0=0$，$\Lambda_G=0.17\mu m$；F：$E_0=0$，$\Lambda_G=1\mu m$。

Yu[49]指出这三种全功能型高分子光致变材料存在三方面缺点：①非功能性单体（图 11.11 中 D 和 E）被用来连接各功能组分，降低了有效组分的质量百分含量，不利于光折变性质的提高；②高分子骨架无电荷输运性质；③制备中各组分稍微偏离化学计量都能导致聚合物相对分子质量严重下降。考虑到这些因素，Yu 又进一步开发出共轭骨架型全功能高分子光折变材料。

2. 共轭骨架型[49]

图 11.12 简单示出该类型高聚物的合成方法。单体 J 的引入是充当光敏剂，从而使高分子骨架的吸光波长延长到更长的波段[55]，随 J 含量的增加，长波处的吸收显著增加。由于光折变材料既要求在工作波长下有一定程度的吸收以利于光生载流子的产生，又要求吸收不能过大以避免不期望的热效应、光致变色效应和对耦合增益的损耗，所以对高聚物 **5** 进行了较详尽的研究。

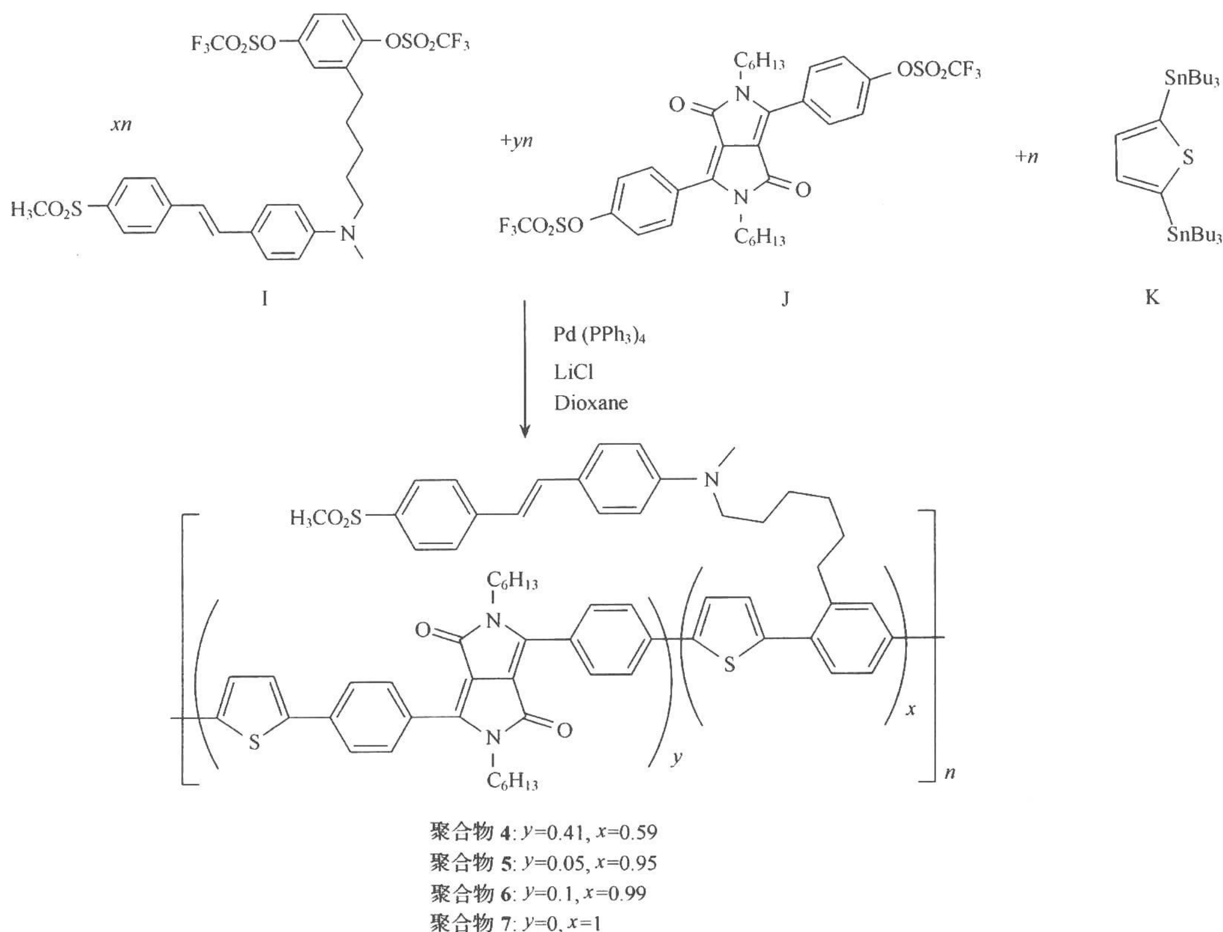


图 11.12 共轭骨架型全功能光折变聚合物（聚合物 **4**～**7**）的制备过程示意图

在这个体系中，高分子骨架肩负双重使命：光生载流子的产生和输运。实验测得聚合物**5**在$1500\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$外电场和$311\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$光强下的光电导$\sigma_{\text{ph}}=1.8\times10^{-11}\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$，该值与已知共轭型聚合物入PPV的光导性质非常接近[56,57]。二波耦合实验观测到非对称能量耦合，在$600\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$外电场下增益系数为$44\text{cm}^{-1}$。

在后继工作中，Yu等[58]又将三联吡啶钌(II)和三联吡啶锇(II)金属有机配合物作为光敏剂引入到共轭骨架中(图11.13)，此时高分子骨架既传输载流子，又充当配体。光激发过渡金属配合物金属-配体电荷转移态(MLCT态)[59~61]，电子注入共轭骨架并在其中迁移(包括链内及链间)，最终建立起空间电荷场。聚合物**8**的T_g温度为130℃，高温极化后在690nm的电光系数为$7\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$，该值可在60℃下保持相当长的时间。二波耦合实验测得在无外加电场情况下增益系数高达300cm^{-1}，扣除690nm处薄膜的吸收系数$\alpha=102\text{cm}^{-1}$，其净二波耦合增益系数近似200cm^{-1}。聚合物**9**可以在近红外波段(780nm)呈现光折变效应，测得其二波耦合增益为80cm^{-1}，由于780nm处材料的吸收系数为186cm^{-1}，所以聚合物**9**没能实现净增益。

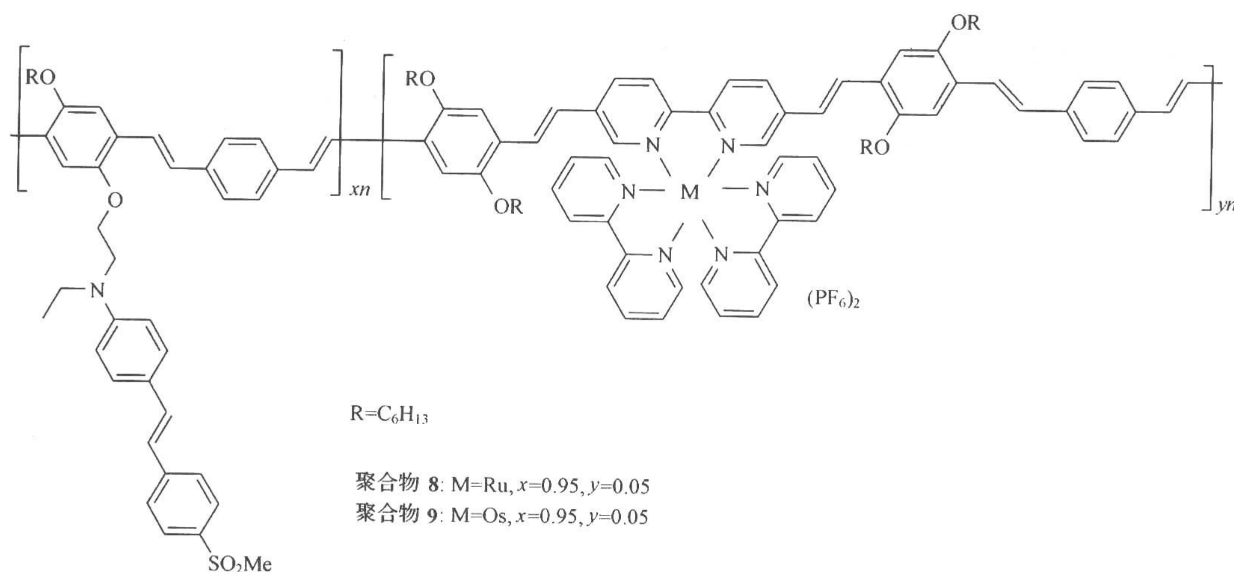


图11.13 共轭骨架型全功能光折变聚合物(聚合物**8**,**9**)的结构示意图

3. 聚酰亚胺型[62,63,65]

图11.14是聚酰亚胺型全功能高分子光折变聚合物的化学结构。文献报道聚酰亚胺自身具有光导性质，能够传输电荷[64]。卟啉分子引入骨架中起到电子给体作用，它吸光后能够与电子受体酰胺基团发生电子转移，从而产生光生载流子。该聚酰亚胺在$1500\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$外电场和$5.9\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$光强下(690nm)具有$1.1\times10^{-12}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$的光电导。极化并完全交联后，1064nm的$d_{33}$近似为$110\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$。该体系二波耦合实验观测到非对称的光束耦合。在无外电场时具有相当大的二波耦合增益系数(22.2cm^{-1})。这是因为电光组分的有序排列在材料体内建立了一个与极化电场反向的内电场，所以无外加电场时仍会有显著的光折变效应。其他高T_g光折变高聚物中也观察到类似的现象，如共轭骨架型全功能高分子光折变材料[49,58]。

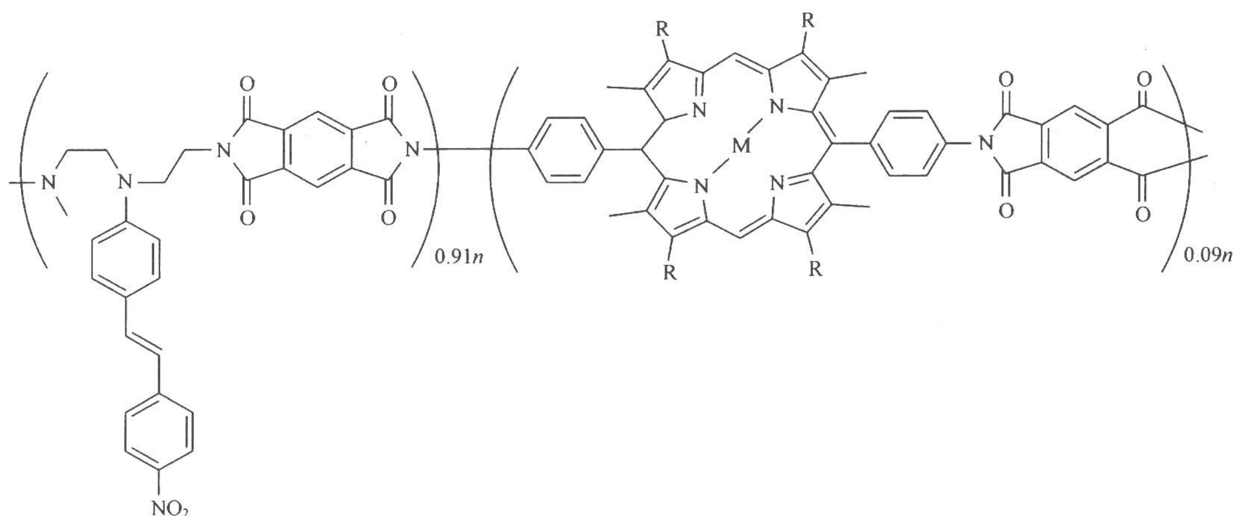


图 11.14　聚酰亚胺型全功能光折变聚合物的化学结构

除上述三种全功能型高分子光折变材料外，文献上还报道了其他一些全功能型体系[66~68]，然而多没有十分确凿的证据证实光折变效应的存在。例如，Peyghambarian等[66]制备了含咔唑和三氰基乙烯基咔唑侧基的聚丙烯酸酯共聚物，260kV・cm^{-1}外电场下测得较小的电光系数(0.25pm・V^{-1})，450kV・cm^{-1}外电场下四波混频衍射效率仅为3×10^{-7}，无二波耦合实验作进一步的佐证。

11.3.4　无定形小分子光折变材料

以上三大类高分子光折变材料具有共同的特点，即均以高分子为主体材料，通过掺杂或化学键合的方式引入具有特殊功能的小分子客体，使体系获得光生载流子产生、光生载流子输运、光生载流子捕获和折射率电光调制的特性，从而呈现光折变效应。由于不同的组分担负不同的使命，所以高分子光折变材料最大的优势是容易通过各个组分的结构优化来获得理想的光折变效应。不过，高分子骨架的存在也很大程度上降低了有效组分的含量，限制光折变效应的进一步提高。虽然全功能型高分子光折变材料中高分子骨架也起到了传输载流子的作用，但该类材料合成难度较大，一定程度上限制了其实际应用。

如果一个有机电光分子同时具有适当的载流子传输能力，又能在室温下形成无定形玻璃体，通过掺杂微量光敏剂组分，就有可能开发出一类新型有机光折变材料——无定形小分子光折变材料。相对于高分子光折变材料，无定形小分子光折变材料中功能组分的含量更高，因此有可能获得更为优异的光折变性能。之所以要求是无定形玻璃体，是因为这种状态的固体保持了一定的"柔性"，即分子的小尺度的运动(包括转动和平动)在其玻璃化温度附近是允许的，这为电光分子的定向排列创造了条件；此外无定形玻璃体中也较容易掺杂其他的功能组分。

Moerner 最近就报道了一类无定形小分子光折变材料，包括 DCDHF-6、DCDHF-6-C7M、DCDHF-8 和 DCDHF-6-CF3(图 11.15)[69,70]。这 4 个分子从结构上看均属于典型的二阶非线性分子，都具有强的电子给体和电子受体，两者间通过共轭体系相连。与图 11.9 所示的二阶非线性分子不同的是这 4 个分子都具有相对较长的烷基取代基，它们的存在确保了 4 个分子能够方便的形成无定形玻璃体。在这些玻璃体中掺杂 0.5%质量百

分含量的C_{60}后，在 676 nm 的工作波长下二波耦合实验观察到显著的光折变效应(表 11.4)，其中 DCDHF-6/C_{60}体系和 DCDHF-6-CF3/C_{60}体系的净二波耦合增益系数大于 100cm^{-1}。值得一提的是利用 DCDHF-6 分子作为电光分子、PVK 为空穴传输组分、C_{60}为光敏剂的“经典”高分子光折变材料呈现约 400cm^{-1} 的二波耦合增益，这是迄今为止具有最高二波耦合增益系数的高分子光折变材料[71]。

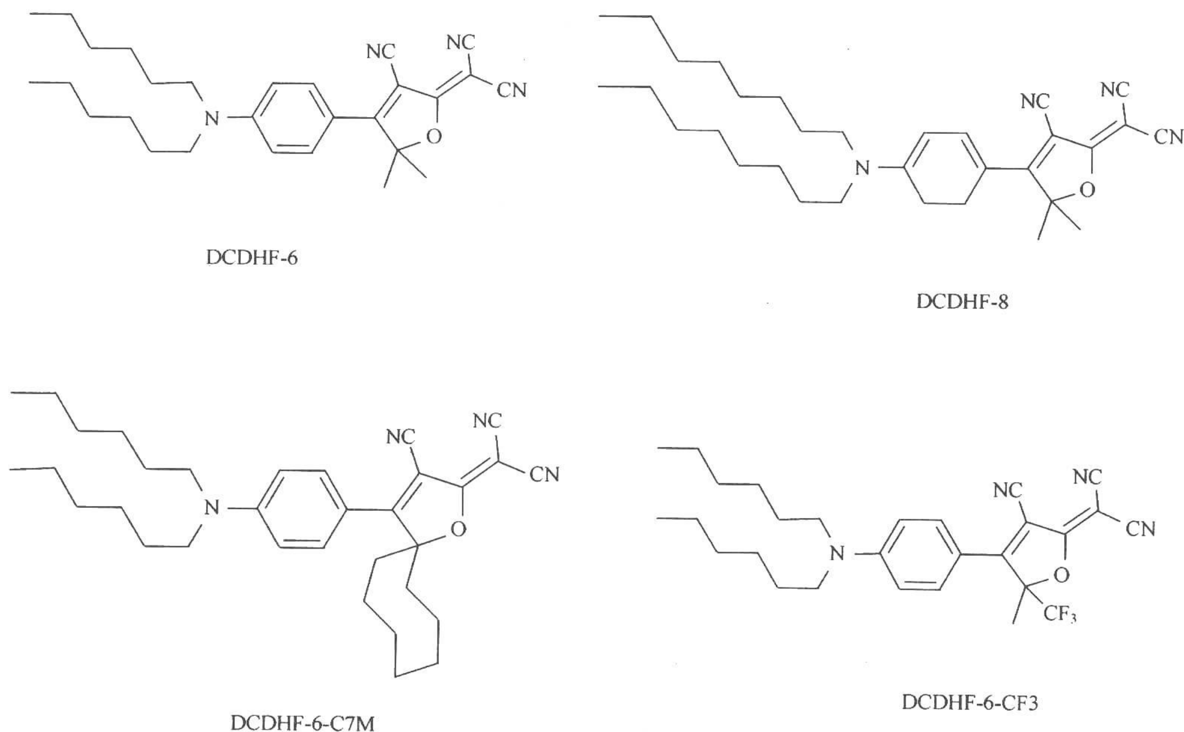


图 11.15 DCDHF-6、DCDHF-6-C7M、DCDHF-8 和 DCDHF-6-CF3 的化学结构

表 11.4 玻璃体光折变材料的性能[75]

无定形玻璃体组成	T_g/℃	$\alpha_{676}/\text{cm}^{-1}$	$\Gamma_{676}^{A}/\text{cm}^{-1}$
DCDHF-6/C_{60}	19	12.7	173
DCDHF-6-C7M/C_{60}	33	19.2	57
DCDHF-8/C_{60}	1	12.9	41
DCDHF-6-CF3/C_{60}	17	19.9	149

A：工作波长 676 nm，电场强度 25 V/μm，总写入光强 100 mW/cm^2。

11.4 高分子光折变材料中的取向增强作用

在经典的光折变理论中，空间电荷场对折光指数的调制是通过一次电光效应(或称泡克尔斯效应)来实现的。折射率变化 Δn 遵循式(11-7)：

$$\Delta n = -\frac{1}{2}n^3 r_e E_{sc} \tag{11-7}$$

式中，r_e 为有效电光系数；E_{sc} 为空间电荷场强度；假定 r_e 为常数。

然而在电光组分作为掺杂组分，并且 T_g 温度接近室温的高分子光折变体系中，r_e 并非常数。此时电光分子不仅响应外电场取向，同样也响应空间电荷场而取向，这就使得材料中各处的电光分子的极化程度不一致。这种空间上周期性改变的分子极化导致材料的双折射空间调制和有效电光系数的空间调制。这两种调制共同作用，在适宜条件下会显著提高材料的光折变效应。典型的例证就是 PVK：FDEANST：TNF 体系[72]。该效应的发现使人们对低 T_g 高分子光折变材料的实际应用增强了信心。

图 11.16[9] 对这一过程给出了直观的说明。假设两束相干光在材料体内建立起正弦变化的空间电荷场 E_0，施加外电场后总场强为 E_T。当电光分子可在该电场下转动取向时(低 T_g 情况)，就在材料体内形成空间上周期变化的定向排布。图 11.16 的两方块图中利用局域平均分子偶极矩来描述这种情况。在场强相加处，电光分子排列更为规整，局域平均分子偶极矩大，图中用大箭头表示；在场强相消处，电光分子倾向于无序排布，局域平均分子偶极矩小，图中用小箭头表示。这种空间上周期性极化的结果是增强了折射率的变化，既强化了光折变效应。图中示出的是最简单的情形，即空间电荷场与外电场同向，此时仅是局域平均分子偶极矩的大小发生周期性改变。更普遍的是局域平均分子偶极矩的方向也是周期性变化的，详尽的处理见文献[72]。

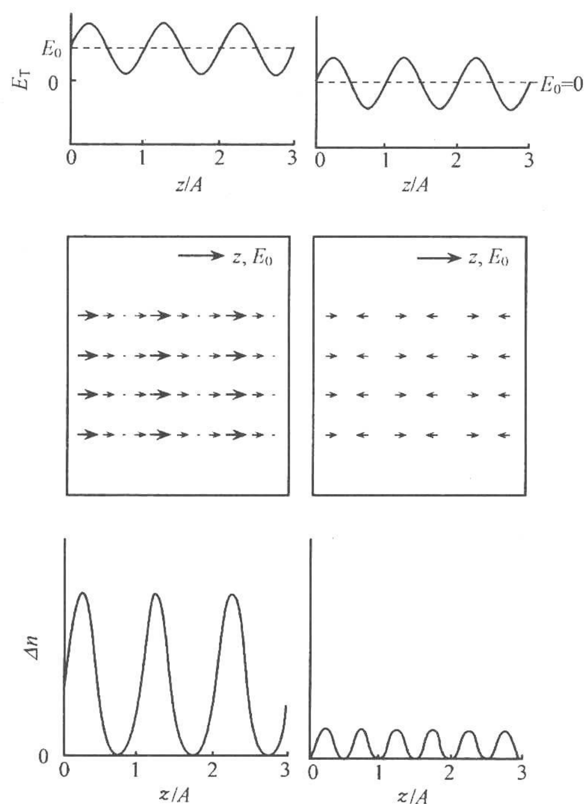


图 11.16　取向增强作用的简单示意图

显然，取向增强作用(orientational enhancement effect)依赖于电光分子在材料中的转动，而分子的转动既可以快至皮秒量级(如液体状态[73])又可以慢至几年(如高 T_g 聚合物)，所以取向增强作用的响应速度将取决于体系的黏度、电光分子的大小[74]以及其他多种因素。

另外，由于极化程度的空间调制能够引起双折射的空间调制，所以理论上讲只要分子

具有大的基态偶极矩 μ(即容易在电场作用下发生运动),即使其分子超极化率 β 非常小(或电光系数非常小),也能通过此效应产生折射率相位栅,并且该相位栅也同样具有非局域响应特点。最好的例证是 DPDCP：TPD：PMMA：C_{60} 体系(DPDCP 及 TBD 结构见图 11.10)[75]。电光分子 DPDCP 的二阶极化率 β 小到可忽略不计,但它却具有相当大的基态偶极矩(7.3deb)和极化各向异性。100μm 厚的薄膜在 100V/μm 的外电场和 676nm 的工作波长下稳态衍射效率达 25%,二波耦合净增益系数 Γ_{net} 约为 50cm^{-1}。

11.5 高分子光折变材料展望

近年来新型高效高分子光折变材料的制备一直是光折变科学领域的研究热点。这不仅仅因为高分子光折变材料的功能组分易于调配、制备方便、易于成型加工以及成本低廉,还在于早在发现之初,人们就从理论上预测到它将呈现出比无机光折变晶体更优异的性能。

光折变材料的综合性能可粗略地用品质因数 Q(figure-of-merit)来衡量:

$$Q = n^3 r_e/\varepsilon_r \tag{11-8}$$

式中,n 为折射率;r_e 为有效电光系数;ε_r 为材料的相对介电常数(相对于真空介电常数 ε_0)。Q 近似地表示电光效应与介质电场屏蔽作用的比值。对于无机光折变晶体,大的 r_e 总伴随高的 ε_r,而对于有机及高分子光折变材料,则不存在这样的依赖关系。Moerner 等[9]早在 1990 年就指出有机/高分子光折变材料的 Q 有望较无机晶体提高 10 倍。

同预言的一样,目前已有一些高分子光折变体系在稳态衍射效率和二波耦合增益系数等性能指标上远远超出了无机晶体,证明它们已成为光折变材料中不可缺少的重要家族。

尽管如此,高分子光折变材料还面临许多亟待解决的问题。最为突出的就是光折变响应速度慢,尤其是相对于半导体光折变材料而言。迄今为止,高分子光折变材料在0.5 W/cm^2 或 1W/cm^2 的写入光强下响应速度最快的在几个毫秒的尺度范围内[76,77]。

Moerner 等[48]将二波耦合增益系数的增长速率的上限表述为

$$\left(\frac{\Gamma}{t}\right)_{\max} = \left(\frac{h\nu}{e}\right)\left(\frac{\Lambda_G}{\lambda}\right)\left(\frac{\pi}{2}\right)I\left(\frac{n^3 r_e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}\right)\alpha\Phi \tag{11-9}$$

式中各参数物理意义同前文定义的相一致[见式(11-1)、式(11-2)和式(11-8)中物理量的解释]。

式(11-9)是建立在如下假定上:光生载流子的产生是光折变响应的决速步骤,光生载流子的输运、捕获及电光响应相对于光生载流子的产生都是非常快的过程。实际上这一假定也是高分子光折变材料的真实反映。

由式(11-9)可知光折变响应速度与写入光的波长、入射角和强度密切相关,增大写入光强度是提高光折变响应速度的一个常用方法。从材料本身看,要有快响应,高品质因数和高光生载流子量子效率是必需的。虽然吸收系数提高也会提高光折变响应速度,但由于会产生如前所述的多种不利因素(见第 11.2.1 节),所以优选光敏剂以获得大的 Φ 值以及优化其他各功能组分以提高品质因数是提高高分子光折变响应速度的重要手段。

除光折变响应速度亟待提高外，Moerner[9]还指出高分子光折变材料在理论上和实际制备上还存在许多有待深入研究的课题，包括：①发展制样工艺以制备更厚的薄膜，从而获得更大的衍射效率和二波耦合增益；②探索陷阱中心的化学本质，考察其深度及密度同光折变效应的关系；③研究材料的抗疲劳性；④建立一套完全适用于高分子光折变体系的微观机制，而不是简单地借用无机光折变晶体的理论。

事实上就这些问题的研究目前已取得了一些有意义的结果。如 Moerner[78]等改进了制样方法，将三个导电玻璃/光折变聚合物/导电玻璃试样层叠起来以增加光程，分别在每层高分子薄膜上施加了较小的外电场就获得了极大的总的光学增益。如果要用单层三倍厚的薄膜来替代这种三层结构，在薄膜上施加的外电场强度就要比多层结构高出数倍，所以出于实际技术水平和安全考虑，多层结构的设计更有实用价值。Moerner 还利用这种层状结构的试样制成了光折变线性光学共振腔，并实现了自泵浦相位共轭。龚旗煌[79]等在高分子光折变体系中掺杂纳米金颗粒作为载流子陷阱中心，显著提高了体系的光折变效应。

虽然高分子光折变材料尚存在许多不尽如人意的缺陷，但它的日新月异的发展速度已是不争的事实。相信在如此快的发展速度下，高分子光折变材料必将在不久的将来成为高性能光电、电光器件研制开发的重要物质基础。

参考文献

[1] Ashkin A, Boyd G D, Dziedzic J M et al. Optically induced refractive index inhomogeneities in $LiNbO_3$. Appl Phys Lett, 1996, 9: 72～74

[2] Chen F S, LaMacchia L T, Fraser D B. Holographic storage in lithium niobate. Appl Phys Lett, 1968, 13: 223～225

[3] 刘思敏，郭儒，凌振芳. 光折变非线性光学. 北京：中国标准出版社，1992

[4] 岳学锋，邵宗书. 光折变材料及其应用. 济南：山东科学技术出版社，1994

[5] Gunter P, Huignard J P. Photorefractive materials and their applications I & II. Berlin: Springer Verlag, 1988

[6] Sutter K, Gunter P. Photorefractive gratings in the organic crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane. J Opt Soc Am B, 1990, 7: 2274～2278

[7] Sutter K, Hullinger J, Gunter P. Photorefractive effects observed in the organic crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane. Solid State Commun, 1990, 74: 867～870

[8] Ducharme S, Scott J C, Twieg R J et al. Observation of the photorefractive effect in a polymer. Phys Rev Lett, 1991, 66: 1846～1849

[9] Moerner W E, Silence S M. Polymeric photorefractive materials. Chem Rev, 1994, 94: 127～155

[10] Kavarnos G J, Turro N T. Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, and examples. Chem Rev, 1986, 86: 401～449

[11] Scott J C, Pautmeier L Th, Moerner W E. Photoconductivity studies of photorefractive polymers. J Opt Soc Am B, 1992, 9: 2059～2064

[12] Dolezalek F K. Experimental techniques in photoconductivity and related phenomena, *In*: Mort J, Pai D M. Photoconductivity and related phenomena. Amsterdam: Elsevier, 1976. 27～69

[13] Stolka M. Photoconductive polymers. *In*: Kroschwitz J. Encyclopedia of polymer science and engi-

neering. New York:John Wiley, 1987, 11: 154～175

[14] Mack J X, Schein L B, Peled A. Hole mobilities in hydrazone-polycarbonate dispersions. Phys Rev B, 1989, 39: 7500～7508

[15] Siegelle M, Hierle R. Determination of the electrooptic coefficients of 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide by an interferometric phase-modulation technique. J Appl Phys, 1981, 52: 4199～4204

[16] Singer K D, Kuzyk M G, Holland W R et al. Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films. Appl Phys Lett, 1988, 53: 1800～1802

[17] Schildkraut J S. Determination of the electrooptic coefficient of a poled polymer film. App Opt, 1990, 29: 2839～2841

[18] Teng C C, Man H T. Simple reflection technique for measuring the electrooptic coefficient of poling polymers. Appl Phys Lett, 1990, 56: 1734～1736

[19] Horsthuis W H G, Krijnen G J M. Simple measuring method for electro-optic coefficients in poled polymer waveguides. Appl Phys Lett, 1989, 55: 616～618

[20] Williams D J. Nonlinear optical properties of guest-host polymer structures. *In*: Chemla D S, Zyss J. Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals. Orlando:Academic Press, 1987. 1: 405～435

[21] Eichler H J, Gunter P, Pohl D W. Laser-induced dynamic gratings. Springer Series in optical Sciences. Vol. 50. Berlin:Springer, 1986

[22] Meiz P J. Photogeneration in trinitrofluorenone-poly(N-vinylcarbazole). J Chem Phys, 1972, 57: 1694～1699

[23] Chance R R, Braun C L Temperature dependence of intrisic carrier generation in anthracene single crystals. J Chem Phys, 1976, 64, 3573～3581

[24] Braun C L. Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production. J Chem Phys, 1984, 80: 4157～4161

[25] Onsager L. Initial recombination of ions. Phys Rev, 1938, 54: 554～557

[26] Schein L B. Comparison of charge transport models in molecularly doped polymers. Philos Mag B, 1992, 65: 795～810

[27] Abkowitz M A. Electronic transport in polymers. Philos Mag B, 1992, 65: 817～829

[28] Borsenberger P M. Hole transport in bis(4-*N*, *N*-diethylamino-2methylphenyl)-4- methylphenylmethane doped polymers. Phys Stat Sol B, 1992, 173: 671～680

[29] Borsenberger P M, Pautmeier L T, Bassler H. Scaling behavior of nondispersive charge transport in disordered molecular solids. Phys Rev B, 1993, 48: 3066～3073

[30] Schein L B, Rosenberg A, Rice S L. Hole transport in a molecularly doped polymer: p-diethylaminobenzaldehydediphenyl hydrazone in polycarbonate. J Appl Phys, 1986, 60: 4287～4292

[31] Walsh C A, Moerner W E. Two-beam-coupling measurements of grating phase in a photorefractive polymer. J Opt Soc Am B, 1992, 9: 1642～1647

[32] Walsh C A, Moerner W E. Two-beam-coupling measurements of grating phase in a photorefractive polymer : erratum. J Opt Soc Am B, 1993, 10: 753

[33] Moerner W E, Walsh C, Scott J C et al. Photorefractivity in doped nonlinear organic polymers. Proc SPIE-Int Soc Opt Eng, 1991, 1560(Nonlinear Opt. Prop. Org. Mater. 4): 278～289

[34] Silence S M, Walsh C A, Scott J C et al. Subsecond grating growth in a photorefractive polymer. Opt Lett, 1992, 17: 1107～1109

[35] Silence S M, Walsh C A, Scott J C. C_{60} fullerence sensitization of a photorefractive polymer. Appl

Phys Lett, 1992, 61: 2967～2969

[36] Silence S M, Hache F, Donckers M et al. Nonlinear optical properties of photorefractive polymers. Proc SPIE-Int Soc Opt Eng, 1993, 1852(Nonlinear Optical Properties and Advanced Materials): 253～265

[37] Cui Y P, Zhang Y, Prasad P N et al. Photorefractive effect in a new organic system of doped nonlinear polymer. Appl Phys Lett, 1992, 61: 2132～2134

[38] Ducharme S, Jones B, Takacs J M et al. Electric-field stabilization and competition of gratings in a photorefractive polymer. Opt Lett, 1993, 18: 152～154

[39] Zhang Y, Cui Y, Prasad P N. Observation of photorefractivity in a fullerene-doped polymer composite. Phys Rev B, 1992, 46: 9900～9902

[40] Donckers M C J M, Silence S M, Walsh C A et al. Net two-beam-coupling gain in a polymeric photorefractive material. Opt Lett, 1993, 18: 1044～1066

[41] Pope M, Swdnberg C E. Electronic processes in organic crystals. Clarendon : Oxford, 1982. 748

[42] Silence S M, Donckers M C J M, Walsh C A et al. Optical properties of poly(*N*-vinylcarbazole)-based guest-host photorefractive polymer systems. Appl Opt, 1994, 33: 2218～2222

[43] Cheng L T, Tam W, Marder S R et al. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 2. Astudy of conjugation dependences. J Phys Chem, 1991, 95: 10643～10652

[44] Gao H, Dou S X, Zhang J S et al. A new photorefractive polymer with fast response, Chin Phys Lett, 1996, 13: 837～840

[45] Meerholz K, Volldin B L, Sandalphon B et al. A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%. Natrue, 1994, 371: 497～500

[46] Zobel O, Eckl M, Strohriegl P et al. A polysiloxane-based photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency. Adv Mater, 1995, 7: 911～914

[47] Cui Y P, Swedek B, Cheng N et al. Photorefractivity in a novel polymer composite with high diffraction efficiency and broad optical transparency. J Phys Chem B, 1997, 101: 3530～3534

[48] Silence S M, Scott J C, Hache F et al. Poly(Silane)-based high mobility photorefractive polymers. J Opt Soc Am B, 1993, 10: 2306～2312

[49] Yu L P, Chan W K, Peng Z et al. Multifunctional polymers exhibiting photorefractive effects. Acc Chem Res, 1996, 29: 13～21

[50] Yu L P, Chan W K, Bao Z N et al. Pure photorefractive polymer-synthesis and physical measurements. Polym Prepr, 1992, 33: 398～399

[51] Yu L P. Chan W K, Bao Z N et al. Synthesis and physical measurements of a photorefractive polymer. J Chem Soc Chem Commun, 1992, 1735～1737

[52] Yu L P, Chan W K, Bao Z N et al. Photorefractive polymers. 2. Structure design and property characterization. Macromolecules, 1993, 26: 2216～2221

[53] Chen Y M, Chan W K, Peng Z H et al. A novel polymeric material for photorefractive applications. Polym Prepr, 1993, 34: 430～431

[54] Chen Y M, Peng Z H, Chan W K et al. New photorefractive polymer based on multifunctional polyurethane. Appl Phys Lett, 1994, 64: 1195～1197

[55] Potrawa T, Langhals H. Fluorescent dyes with large stokes shifts soluble dihydropyrrolopyrrolediones. Chem Ber, 1987, 120: 1075～1078

[56] Gailberger M, Bassler H. DC and transient photoconductivity of poly(2-phenyl-1,4-phenylenevi-

nylene). Phys Rev B, 1991, 44: 8643～8651
[57] Skotheim T A. Handbook of conducting polymers. Marcel Dekker Inc: Basel, 1989
[58] Peng Z H, Gharavi A R, Yu L P. Synthesis and characterization of photorefractive polymers containing transition metal complexes as photosensitizer. J Am Chem Soc, 1997, 119: 4622～4632
[59] Balzani V, Scandola F. Supramolecular photochemistry. Horwood: Chichester, U. K. , 1991
[60] Juris A, Balzani V, Barigelletti F et al. Ruthenium polypyridine complexes : photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. Cood Chem Rev, 1988, 84: 85～277
[61] Balzani V, Juris A, Venturi M et al. Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes. Chem Rev, 1996, 96: 759～833
[62] Peng Z H, Bao Z N, Chen Y M et al. Large photorefractivity in an exceptionally themostable multifunctional polyimide. J Am Chem Soc, 1994, 116: 6003～6004
[63] Yu L P, Chan W K, Peng Z H et al. Multifunctional polymers for photorefractive effect. Polym Mater Sci Eng, 1995, 72: 219
[64] Iida K, Nohara T, Nakamura S et al. Anisotropy in photocurrent spectra of poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide) film. Jpn J Appl Phys, Part 1, 1989, 28: 1390～1395
[65] Peng Z H, Yu L P. Second-order nonlinear optical polyimide with high-temperature stability. Macromolecules, 1994, 27: 2638～2640
[66] Kippelen B, Tamura K. Peyghambarian N et al. Photorefractive effect in a poled polymer containing the tricyanovinylcarbazole group. J Appl Phys, 1993, 74: 3617～3619
[67] Kipelen B, Tamura K, Peyghambarian N et al. Photorefractivity in a functional sidechain polymer. Phys Rev B, 1993, 48: 10710～10718
[68] Sansone M J, Teng C C, East A J et al. Observation of the photorefractive effect in a dialkylaminonitrostilbene copolymer. Opt Lett, 1993, 18: 1400～1402
[69] Gubler U, He M, Wright D et al. Monolithic photorefractive organic glasses with large coupling gain and strong beam fanning. Adv Mater, 2002, 14: 313～317
[70] Ostroverkhova O, Wright D, Gubler U et al. Recent advances in understanding and development of photorefractive polymers and glasses. Adv Func Mater, 2002, 12: 621～629
[71] Wright D, Gubler U, Roh Y et al. High-performance photorefractive polymer composite with 2-dicyanomethylen-3-dihydrofuran chromophore. Appl Phys Lett, 2001, 79: 7274～7276
[72] Moerner W E, Silence S M, Hache F et al. Orientationally enhanced photorefractive effect in polymers. J Opt Soc Am B, 1994, 11: 320～330
[73] Berne B J, Pecora R. Dynamic light scattering. New York: Wiley, 1976. 144～151
[74] Hampsch H L, Yang J, Wong G K et al. Second harmonic generation in doped glassy polymer films as a function of physical ageing and dopant size. Polym Commun, 1989, 30: 40～43
[75] Wortmann R, Poga C, Twieg R J et al. Design of optimized photorefractive polymers: A novel class of chromophores. J Chem Phys, 1996, 105: 10637～10647
[76] Wright D, Diaz-Garcia M A, Casperson J D et al. High-speed photorefractive polymer composites. Appl Phys Lett, 1998, 73: 1490～1492
[77] Herlocker J A, Ferrio K B, Hendrickx E et al. Direct observation of orientation limit in a fast photorefractive polymer composite. Appl Phys Lett, 1999, 74: 2253～2255
[78] Grunnet-Jepsen A, Thompson C L, Moerner W E. Spontaneous oscillation and selfpumped phase conjugation in a photorefractive polymer optical amplifier. Science, 1997, 277: 549～552
[79] Wang F, Chen Z J, Zhang B et al. Nanometer-Au-partical-enhanced photorefractivity in a polymer composite. Appl Phys Lett, 1999, 75: 3243～3245

（本章作者：王雪松，张宝文，曹　怡）

第12章　分子基光功能配合物材料的光化学与光物理

分子基材料的研究是现代信息材料中的一个前沿领域，国际上各先进国家都将此列为高新技术发展规划，并取得了一系列进展。以兼具有机和无机材料的配合物材料为例，已取得的成就有：分子导体；以8-羟基喹啉金属配合物发光层为主体和PPV高分子等制成的薄膜电致发光材料；镁卟啉衍生物所组成的光开关等。21世纪分子材料将与无机材料互相促进，并扮演极其重要的角色。分子基材料是以分子作为基块，例如有机分子、配合物和高分子，甚至生物分子等。它的一些特点是：易于通过分子结构的改变及掺杂而进行剪裁，可以通过控制分子中配体间或金属间的相互作用而获得具有特定功能的材料，也可以通过分子设计、组装后产生这种相互作用而突破传统材料的局限；分子组装原料多样化；具有柔性和可塑性，易于加工；力学性能好。特别是在其尺寸大小、电子运动的可控性以及由于共轭结构而对光响应的快速性，最终将导致在分子水平上实现信息材料及器件的微型化。

12.1　配合物中的电子激发态

金属配合物的分子轨道由于金属和配体的共同参与变得十分复杂，电子从低能量轨道向高能量轨道的跃迁方式较多。通常配合物的配位方式不同，最低激发态的电子构型也会有所不同。图12.1为八面体构型的过渡金属配合物的分子轨道能级示意图[1]，其中电荷从金属d轨道跃迁到配体π^*轨道产生金属到配体的电荷转移(MLCT)激发态，而电荷从配体转移到金属产生(LMCT)激发态。其他常见的跃迁包括配体内的电荷跃迁(ILCT)、配体到配体的电荷跃迁(LLCT)以及金属中心(MC)的电荷跃迁。另外还有一些不常见，如从金属中心轨道到溶剂轨道的电荷转移跃迁(CTTS)。在这些激发态中，人们注重的是从金属中心d轨道到有机配体π^*轨道的跃迁(MLCT)，由于d轨道和π^*轨道间能隙相对较低，这种跃迁吸收带出现在紫外-可见吸收光谱图中的长波区。

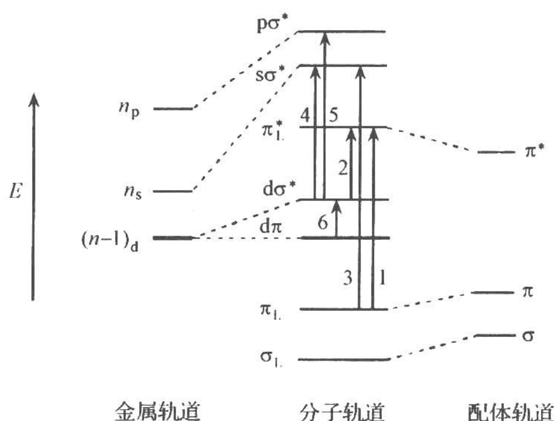


图12.1　八面体构型配合物的分子轨道能级示意图

跃迁类型：1. IL；2. MLCT；3. LMCT；4. MC或d-s；5. MC或d-p；6. d-d

12.1.1 配体内的电荷跃迁

配体内的电荷跃迁 (intraligand charge transfer,ILCT)指配体内 π 轨道中的电子受激发跃迁到反键 π^* 空轨道($\pi\rightarrow\pi^*$),又称为 LC (ligand-centered)跃迁,对应的吸收峰一般在紫外区。^{1}IL 的吸收很强,ε 值一般在 10^4 数量级,受金属中心微扰较小,与自由配体的吸收相比仅有少量红移($< 1000\ cm^{-1}$),并且吸收几乎不受其他辅助配体的影响。在金属配合物中,^{1}IL 发射带的能量和结构与自由配体非常相似,但它们的寿命和量子产率可能会有大的差别。^{3}IL 在室温发光比较少见,一般在 77 K 才能观察到。^{3}IL 的发光寿命一般很长,能量和自由配体的^{3}IL 相近,仅有少许红移,并且发光寿命和能量基本不受溶剂影响。IL 态的单线态-三线态的分裂能很大,大约在 $9000\ cm^{-1}$。

12.1.2 金属中心的电荷跃迁

按照配位场理论,配合物中心金属伸展方向不同的 d 轨道在不同配体场的作用下,5个简并的 d 轨道裂分为两组或两组以上的轨道,这样产生了电子从中心原子的低能级 d 轨道跃迁到较高能级的 d 空轨道。d-d 跃迁能级受配体影响较大,对于强场配体其吸收谱一般在紫外区,而弱场配体则红移。这种由于配体微扰而引起金属中心 MC(metal-centered)能级裂分的 d-d 跃迁是自旋禁阻的,其光谱强度较弱而常被自旋允许的强的 IL-CT 或 MLCT 光谱掩盖。此外,MC 跃迁在 d^{10} 金属配合物中比较常见,有$(n-1)d^{10}\rightarrow(n-1)d^9ns^1$ 和$(n-1)d^{10}\rightarrow(n-1)d^9np^1$ 两种跃迁方式。d→s 跃迁是自旋禁阻的,ε 值很小,容易被其他吸收带掩盖;而 d→p 跃迁是自旋允许的,更容易观察到。在二氯甲烷中,双核配合物$[Cu_2(dcpm)_2]X_2$($X = ClO_4^-, PF_6^-$)在 307nm 和 311 nm 处有强的吸收($\varepsilon > 10^4\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),而相应的单核配合物$[Cu(PCy_3)_2]ClO_4$ 在 280 nm 以后无吸收,因此 307nm 和 311nm 处的吸收被归属为金属-金属相互作用引起的$[3d\sigma^* \rightarrow 4p\sigma]$跃迁,拉曼光谱已经证实了这种归属[2~4]。

12.1.3 配体到配体的电荷跃迁

配合物中含有两种或两种以上配体,其中一种配体最高占有轨道处于比金属离子最高占有 d 轨道更高的能级态,则易产生配体到配体的电荷转移跃迁 LLCT(ligand-to-ligand charge transfer)。LLCT 态的吸收一般属中等强度吸收,ε 值在 $10^3 \sim 10^4$ 数量级。LLCT 激发态极性小于基态,因此,其对应的吸收和发射光谱受溶剂影响较大,随着溶剂极性的增加,吸收光谱和发射光谱都蓝移。LLCT 跃迁受配体的取代基影响较大,如在含硫配体上引入供电子基团或者在多联吡啶配体上引入吸电子基团都使跃迁能降低,光谱红移[5,6]。

12.1.4 配体到金属的电荷跃迁

配体到金属的电荷跃迁 LMCT(ligand-to-metal charge transfer)跃迁是配体电子转移到金属的 s 或者 p 空轨道,其峰的强度和位置与 MLCT 相似,受金属中心和配体影响很大,极性溶剂使 LMCT 吸收蓝移。当配体相同时,跃迁能与金属接受电子能力有关,金

属的氧化能力越强，跃迁能就越小，LMCT 越容易发生，如在四氢呋喃中，Ag^{+} 在 305nm 处有 LMCT 跃迁，然而氧化性相对较弱的 Cu^{+} 在 280nm 以后没有类似的特征吸收[5]。在铜(I)配合物中，当配体为 I 或者 S 等富电子基团时，LMCT 往往是能量最低的电子激发态[6,7]。

12.1.5 金属到配体的电荷跃迁

产生金属到配体的电荷跃迁 MLCT(metal-to-ligand charge transfer)的体系通常包含容易氧化的金属中心和具有低能空轨道的配体。具有可变价态的中心金属，当处于低价时，且配体有低能级的 π^{*} 空轨道，光激发易产生电子从中心金属 d 轨道到配体 π^{*} 轨道的跃迁。MLCT 吸收通常很强，ε 值可达 10^{4} 或更大，峰的位置受金属中心和配体影响很大，改变配体取代基可以调控峰位。对于大多数配合物，MLCT 态是最低激发态。不同于 ILCT 或 MC 激发态，MLCT 跃迁吸收光谱受溶剂极性影响较大，随着溶剂极性的增加，吸收逐渐蓝移。

12.1.6 金属-金属到配体的电荷跃迁

在线型、二聚体或通过桥配体连接的双核平面配合物中，当相邻平面分子间距离足够近而使中心离子的 d 轨道产生相互作用，并分裂为成键轨道 $d\sigma$ 及反键轨道 $d\sigma^{*}$，因而产生新的金属-金属到配体的电荷跃迁 MMLCT(metal-metal-to-ligand charge transfer) 激发态。这种激发态相对于 MLCT 能量更低，对单核配合物而言，在高浓度配合物溶液的吸收光谱中可能观测到。

12.1.7 其他类型的电荷跃迁

多核配合物中，当中心金属发生相互作用时，除 MMLCT 跃迁外，还有基于金属中心的 $(n-1)d\sigma^{*} \rightarrow np\sigma$ 跃迁，这种跃迁存在于双核 Pt(II)、Cu(I)、Ag(I)和 Au(I)等配合物激发态中[8]，但以多联吡啶为配体的这些金属配合物的 $d\sigma^{*} \rightarrow p\sigma$ 跃迁还没有报道。

12.2 金属有机配合物的光取代反应机制

在金属有机配合物的光化学和光物理性质研究中，由于所使用的溶剂有些是潜在的配体，处于激发态的配合物会发生取代反应。含有联吡啶类配体如 2,2′-联吡啶或邻菲罗啉的羰基金属配合物的羰基取代反应动力学和机制调查已经有 50 多年的历史。一般的，中心金属原子半径较小的配合物由于配体的屏蔽，而不易受到外来亲核体的直接进攻，通常发生的取代反应是先离解、后配位，即 D 机制。然而，当中心金属原子半径较大，亲核体的体积小或者配合物中含有强的 π 反馈键时，配位数增加的化合机制(A)也是可能的。羰基金属配合物的光化学已经有较多的文献报道，在这些配合物中，金属中心有 18 电子的饱和构型，仅有 σ 反键轨道是空轨道。因此，在配体场激发态，电子从 $d\pi$ 到 $d\sigma^{*}$ 跃迁削弱了 M—CO 键，从而呈现 D 机制的光取代反应。如果两个羰基被 2,2′-联吡啶或邻菲罗啉取代后，配合物的吸收光谱红移，具有 MLCT 激发态特征。在配合物 $M(CO)_4$(dii-

mine) 图 12.2($M = Cr$、Mo 和 W；diimine = 2,2'-联吡啶或邻菲罗啉)中 CO 的光取代反应从 1979 年以来已经被广泛地研究[9,10]。本节主要讨论应用高压技术对这些配合物光取代反应机制的研究[11~13]。

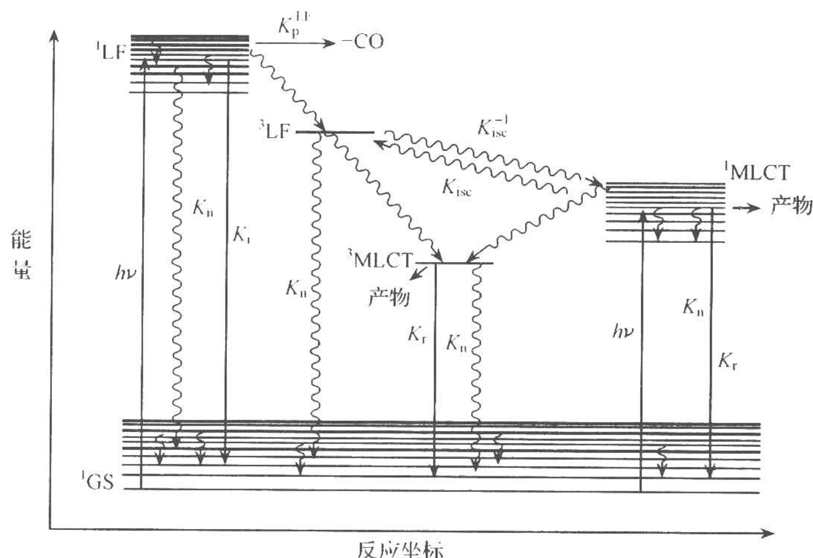


图 12.2 羰基配合物 $M(CO)_4$(diimine)的电子激发态

12.2.1 压力对光诱导取代反应的影响

压力是一个基本的物理常数，它影响着热力学和动力学参数的值。恒温下，吉布斯自由能 $\Delta G^{\neq}$ 作为压力的函数可表示为

$$-RT\left(\frac{\partial \ln K^{\neq}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta G^{0\neq}}{\partial P}\right)_T \tag{12-1}$$

平衡常数 K 随压力变化，按照热力学方程：

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \tag{12-2}$$

得

$$-RT\left(\frac{\partial \ln K^{\neq}}{\partial P}\right)_T = \Delta V^{0\neq} = \left(\frac{\partial \Delta G^{0\neq}}{\partial P}\right)_T \tag{12-3}$$

溶液中的反应，压力对 $\Delta V^{0\neq}$ 的影响可以忽略，因此

$$\ln K^{\neq} = -\frac{\Delta V^{0\neq}}{RT}P + \ln\beta \tag{12-4}$$

在实验过程中，可将活化体积 $\Delta V^{0\neq}$ 近视用 $\Delta V^{\neq}$ 代替[14~16]。如果配合物是离子型化合物，阴阳离子的溶剂化对活化体积有一定的贡献，所以实验观测到的活化体积来自于两部分：

$$\Delta V^{\neq}_{exp} = \Delta V^{\neq}_{intr} + \Delta V^{\neq}_{solv} \tag{12-5}$$

$\Delta V^{\neq}_{intr}$ 是反应体系中键的形成与破坏对活化体积的贡献，而 $\Delta V^{\neq}_{solv}$ 是阴阳离子的溶剂化而导致活化体积的改变[17,18]。在中性分子配合物体系中：$\Delta V^{\neq}_{exp} = \Delta V^{\neq}_{intr}$。

配合物光诱导取代反应中活化体积的测定能预示化合机制(A)和分解机制(D)，以及中间过程(I)。按照键的形成和断裂在取代过程中所占的主导地位则中间过程又可分为(I_a)和(I_d)机制[19~23]，如图 12.3 所示。

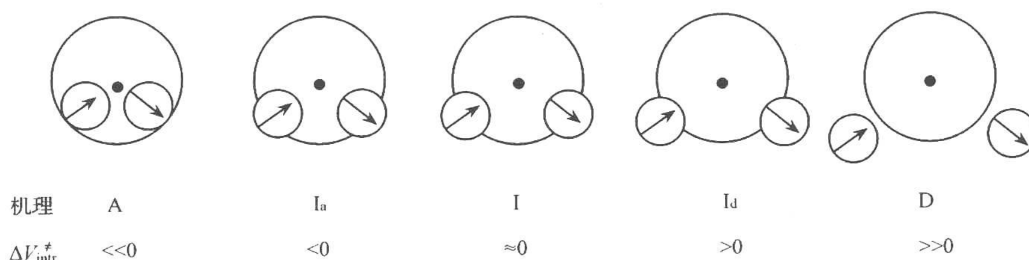


图 12.3　配合物发生光诱导配体取代反应的机制示意图

通常配体场(LF)激发将导致配位键的断裂而呈现离解机制，量子效率(Φ_{LF})与进入配体的浓度无关，然而许多实验结果表明 LF 激发，主要的分解机制往往伴随着化合的过程，MLCT 激发态则呈现一个化合机制的特征。处于 LF 和 MLCT 之间的激发态，取代反应的机制较为复杂，所观测到形成产物总的量子效率用下式表示[24,25]：

$$\Phi_{tot}=\Phi_D+\Phi_A=\left(\frac{\eta_{isc}^{D}K_p^D}{K_p^D+K_n^D+K_r^D}+\frac{\eta_{isc}^{A}K_p^A}{K_p^A[L]+K_n^A+K_r^A}[L]\right) \tag{12-6}$$

式中，Φ_{tot}来自于分解机制和化合机制量子效率(Φ_D 和 Φ_A)的贡献；[L]为亲核体的浓度。MLCT 激发态量子效率 Φ_{MLCT}低较，$(K_n^{MLCT}+K_r^{MLCT})>>K_p^{MLCT}[L]$，因此在光诱导配体取代反应中：

$$\Phi_{tot}=\Phi_D+\Phi_A=\left(\frac{\eta_{isc}^{D}K_p^D}{K_p^D+K_n^D+K_r^D}+\frac{\eta_{isc}^{A}K_p^A}{K_n^A+K_r^A}[L]\right) \tag{12-7}$$

通常测定形成产物的量子效率来研究反应过程，因此，活化体积与量子效率的关系表达为[26~32]

$$\Delta V_{\Phi}^{\neq}(D)=-RT\left(\frac{\partial\ln\Phi_D}{\partial P}\right)_T=\Delta V_{isc}^{\neq}(D)+\Delta V_p^{\neq}(D)+\Delta V_r^{\neq}(D) \tag{12-8}$$

$$\Delta V_{\Phi}^{\neq}(A)=-RT\left(\frac{\partial\ln\Phi_A}{\partial P}\right)_T=\Delta V_{isc}^{\neq}(A)+\Delta V_p^{\neq}(A)+\Delta V_r^{\neq}(A)-RT\left(\frac{\partial[L]}{\partial P}\right)_T \tag{12-9}$$

LF 和 MLCT 之间的激发态取代反应存在不同反应机制的竞争，随着激发态从 LF 到 MLCT 的改变，Φ_D 对 Φ_{tot}的贡献逐渐减小，活化体积 $\Delta V_{\Phi(tot)}^{\neq}$将从正到负改变。设想存在某一点，二者的贡献分别为 50%，$\Delta V_{\Phi(tot)}^{\neq}$表示为

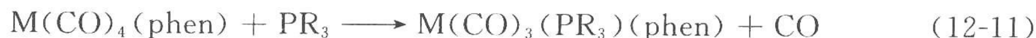
$$\Delta V_{\Phi(tot)}^{\neq}=[\Delta V_{\Phi(A)}^{\neq}+\Delta V_{\Phi(D)}^{\neq}]/2 \tag{12-10}$$

当 $\Delta V_{\Phi(tot)}^{\neq}$为零时，观测不到压力的影响，预示 I 机制的反应过程。

12.2.2　M(CO)$_4$(phen)和 PR$_3$ 的光诱导取代反应机制

M(CO)$_4$(phen) (M ＝ Cr、Mo 和 W；phen ＝ 1,10-邻菲罗啉)和 PR$_3$(R＝Me、*n*-Bu、Ph)的光取代反应机制已进行了系统的研究，并已取得了很好的结果。在中性 M(CO)$_4$(phen)配合物分子中，选择同族的中心金属如 M ＝ Cr、Mo、W 和具有不同空间效应的有机膦配体 PR$_3$(R ＝ Me、Bu^n 和 Ph)作为研究对象，研究结果较好地呈现出包含化合机制(A)、分解机制(D)以及(I$_a$)和(I$_d$)机制的画面，这些结果对研究和理解金属有机配合物的光化学反应及光物理过程有一定的参考作用[10~12,33]。

电子吸收光谱：M(CO)$_4$(phen) (M＝ Cr、Mo、W)和膦配体的光诱导取代反应按照式(12-11)进行：



$$M(CO)_4(phen) + PR_3 \longrightarrow M(CO)_3(PR_3)(phen) + CO \qquad (12\text{-}11)$$



$$(M = Cr、Mo、W；R = Me、Bu^n、Ph)$$



$$M(CO)_3(PR_3)(phen) + PR_3 \longrightarrow M(CO)_2(PR_3)_2(phen) + CO \qquad (12\text{-}12)$$

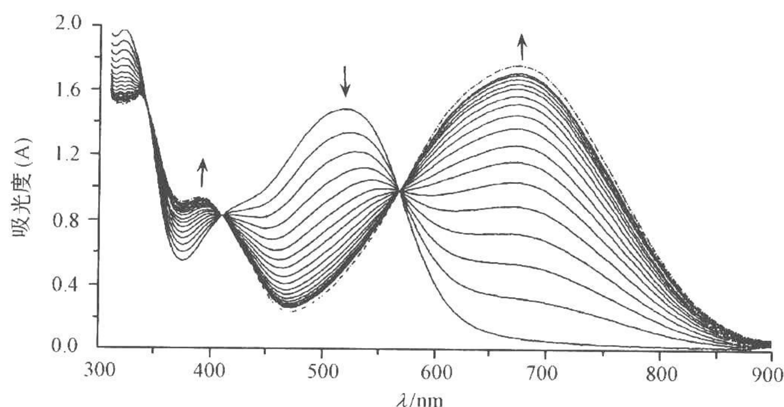


图 12.4　298 K 时 3.3×10^{-4} M [$Cr(CO)_4phen$]和 0.5mol・L^{-1} PBu_3^n 的甲苯溶液在 546 nm 光照期间的光谱变化

---- 表示一取代反应完成后[$Cr(CO)_3(PBu_3^n)phen$]的吸收光谱

在这些配合物中，高能(<350 nm)和低能(>480 nm)吸收带分别归属于 LF 和 MLCT 电子跃迁。在 MLCT 激发态。光取代反应分步进行。图 12.4 中清晰的等吸收点表明光激发配体的取代反应仅有一个羰基被取代，没有其他的副反应发生。然而，当亲核体从 PBu_3^n 改变为 PPh_3 即空间效应增大时，长时间光照出现新的等吸收点，[$Cr(CO)_3(PPh_3)phen$]中的羰基能够继续被取代形成[$Cr(CO)_2(PPh_3)_2phen$](图 12.5)。MLCT 吸收带红移，溶液的颜色逐渐加深。

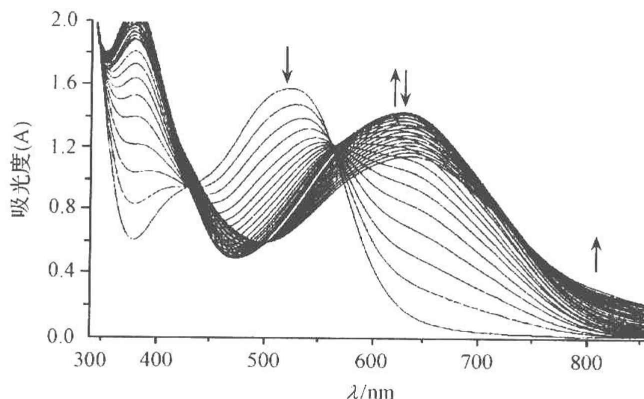


图 12.5　298 K 时 3.5×10^{-4} mol・L^{-1}[$Cr(CO)_4phen$]和 0.3 M PPh_3 的甲苯溶液在 546 nm 光照期间的光谱变化

当配合物中心金属半径增大，处于 LF 和 MLCT 带间波长的光激发[$Mo(CO)_4phen$]和 Bu_3^n 的甲苯溶液，同样观测到无副反应的单一光取代反应(图 12.6)。而空间效应较小的亲核体 PMe_3 和中心金属半径较大的配合物[$W(CO)_3(PPh_3)phen$]的甲苯溶液在 366 nm 光照射时。反应虽然分步进行，一取代的速率远大于二取代，在一取代反应进行的同时，伴随着第二个羰基取代反应的发生(图 12.7)。综上所述，随着羰基被强的给电子体 PR_3 取代，MLCT 吸收带红移，溶液的颜色逐渐加深。亲核体的给电子能力为 PBu_3^n > PMe_3 > PPh_3[29~31]，而配合物 $M(CO)_4(phen)$的 MLCT 吸收能量依其中心金属原子而变

化(Mo > W > Cr)。

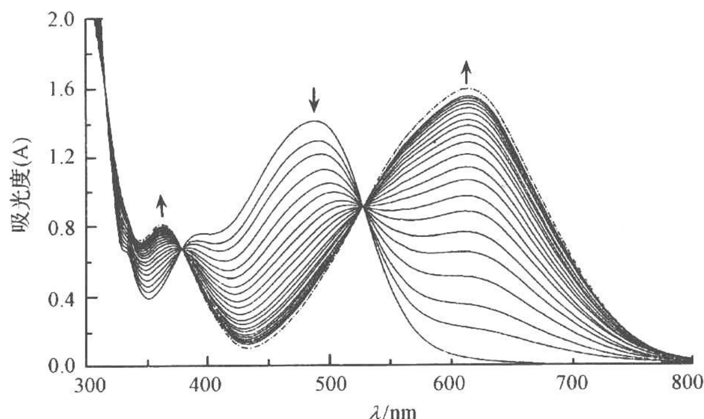


图 12.6　298 K 时 2.6×10^{-4} mol · L^{-1}[$Mo(CO)_4phen$]和 1.1 mol · L^{-1} PBu_3^n 的甲苯溶液在 436 nm 光照期间的光谱变化

- - - - 表示一取代反应完成后[$Mo(CO)_3(PBu_3^n)phen$]的吸收光谱

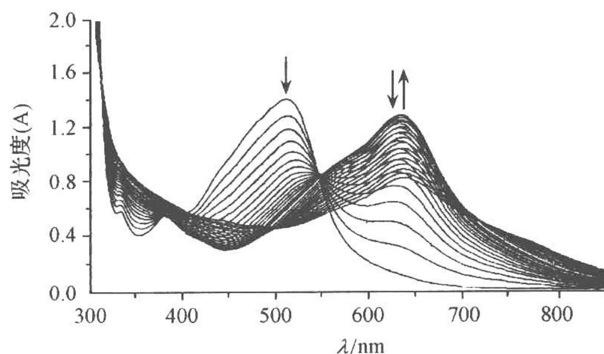


图 12.7　298 K 时 1.8×10^{-4} mol · L^{-1}[$W(CO)_4phen$]和 0.3 mol · $L^{-1}$$PMe_3$ 的甲苯溶液在 366 nm 光照期间的光谱变化

电子吸收光谱的研究有助于了解光取代反应进行的程度,但要实现对反应过程的控制,则必须对反应机制进行深入的研究。在此,我们讨论亲核体浓度、激发能以及压力对取代量子效率的影响。从这些研究结果中,分析和讨论相互之间的关系,使配合物中配体的光取代反应按照所预期的方向进行。

激发波长对取代量子效率的影响:配体场激发态使得 M—CO 键发生断裂,经离解机制生成产物,同时,经不同的途径回到基态,如图 12.8 所示[34]:

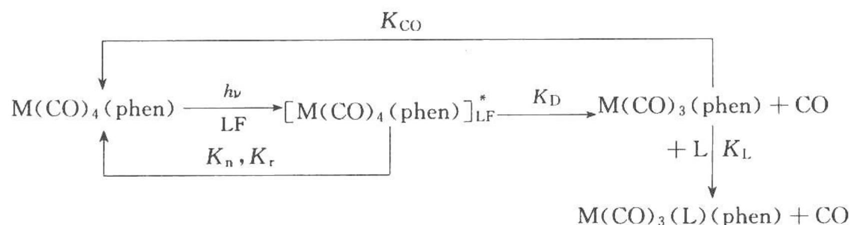


图 12.8　LF 激发态光诱导取代反应的途径

在这种情况下,一种简化的量子效率表达式为

$$\phi_{LF} = \left(\frac{K_D}{K_D + K_n + K_r}\right)\left(\frac{K_L[L]}{K_L[L] + K_{CO}[CO]}\right)$$

$$= \frac{K_{LF}K_L[L]}{K_L[L]+K_{CO}[CO]}\Big)$$

$$\approx K_{LF} \tag{12-13}$$

在这个表达式中，没有考虑不同 LF 激发态的系间串越，K_{LF}仅仅表明 M—CO 键发生断裂的效率。明显地，在 CO 和 L 对配位不饱和中间体 $M(CO)_3(phen)$的竞争中，$K_L[L] >> K_{CO}[CO]$，所以：$\phi_{LF} = K_{LF}$。

而在 MLCT 激发态，电子云密度在中心金属上的降低，致使中心金属易受到进入亲核体的攻击，反应过程如图 12.9 所示：

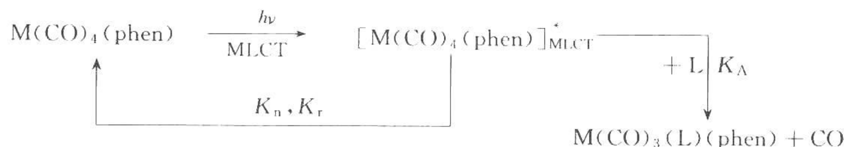


图 12.9　MLCT 激发态光诱导取代反应的途径

因此，量子效率随着亲核体浓度的增加而增大。对于 ϕ_{MLCT}，$K_r + K_n >> K_{MLCT}$，有：

$$\phi_{MLCT} = \frac{K_A[L]}{K_A[L]+K_n+K_r}$$

$$= \frac{K_A[L]}{K_n+K_r}$$

$$= K_{MLCT}[L] \tag{12-14}$$

$$\phi_{tot} = \phi_{LF} + \phi_{MLCT}$$

$$= K_{LF} + K_{MLCT}[L] \tag{12-15}$$

式(12-15)表明实验所观测到的量子效率来自于在配体场(离解机制)和金属到配体电荷转移激发态(化合机制)生成产物的贡献。366 nm 光激发中心金属半径较大的配合物 $Mo(CO)_4(phen)$和 $W(CO)_4(phen)$，量子效率随亲核体浓度的增加明显增大，说明两种平行的反应机制存在于体系中。$Mo(CO)_4(phen)$和 PMe_3 的甲苯溶液光诱导取代反应生成 $Mo(CO)_3(PMe_3)(phen)$的量子效率从 LF 到 MLCT 激发态的变化则是这种反应机制的一个例子(图 12.10)。

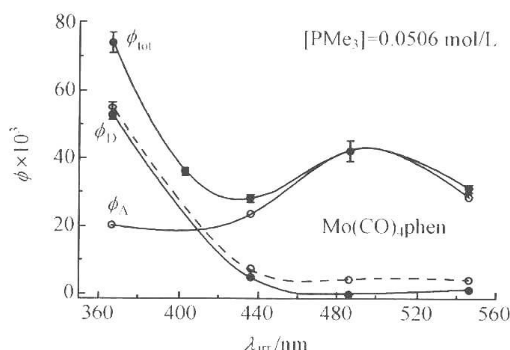


图 12.10　室温 $Mo(CO)_4(phen)$和 PMe_3 的甲苯溶液光诱导取代反应生成 $Mo(CO)_3(PMe_3)(phen)$的量子效率随激发波长的变化

图 12.10 清楚地表明随激发波长的增加，K_{MLCT}/K_{LF}的比值逐渐增大，平行的反应机制中化合机制占据了主导地位。另一方面，配合物中心金属半径和亲核体的空间效应对

反应过程有重要影响。对于配合物 $M(CO)_4(phen)$，当亲核体为 PMe_3 时化合机制的贡献顺序为 Mo>W>Cr，而半径、空间效应较小的 PBu_3^n，按 Mo～W>Cr 顺序。

压力对光诱导取代量子效率的影响：通过量子效率测定得到的活性体积 $\Delta V_{\Phi}^{\neq}$ 对光诱导取代反应的机制解释并不是十分准确，因为在激发态，各种配位和离解反应都会影响体系的摩尔体积，此外，光物理过程如 K_r 和 K_n 对压力的依靠不能忽视[35~39]。然而，对发光较弱或非发射、非辐射失活过程受压力的影响较小以及非离子型的体系，因为 $\Delta V_{\Phi}^{\neq}$ 值由曲线的斜率求得，它仍然能很好地预示光诱导取代反应的机制。该部分主要讨论 $\Delta V_{\Phi}^{\neq}$ 值随配体场（LF）到金属到配体的电荷转移（MLCT）激发态的变化，以及光诱导取代反应的机制（表 12.1）。

$$\left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V_{\Phi}^{\neq}}{RT} \tag{12-16}$$

表 12.1　配合物 $M(CO)_4(phen)$ 和 L 在不同激发波长发生取代反应生成 $M(CO)_3(L)(phen)$ 的活化体积

M	L	$\Delta V_{\Phi}^{\neq}$ $cm^3 \cdot mol^{-1}$					
		313 nm	366 nm	403 nm	436 nm	486 nm	546 nm
Cr	PMe_3		6.8±1.3	4.7±1.0	−0.2±0.8	1.3±0.6	1.9±0.7
	PBu_3^n		4.2±0.7	4.5±0.9	2.7±0.7	3.0±0.5	4.1±0.6
	PPh_3		6.4±0.3	5.0±0.8	2.9±0.1	2.8±0.7	2.7±0.8
Mo	PMe_3	14.4±3.1	−4.7±0.6	−12.3±0.1	−13.3±0.9	−13.3±3.2	−10.7±2.5
	PBu_3^n	9.6±1.4	7.4±1.2	1.1±1.3	−7.9±1.2	−16.4±1.4	−14.1±1.3
	PPh_3		7.6±1.3	6.7±1.5	11.0±1.6		3.4±1.6
W	PMe_3	3.2±0.6	1.5±0.2	−5.8±0.8	−9.1±1.6	−10.3±2.5	−9.6±1.6
	PBu_3^n	10.5±1.0	8.2±0.6	−0.6±0.4	−10.2±1.0	−12.7±1.8	−12.0±1.4
	PPh_3		10.9±0.6	13.9±1.5	8.1±1.5		−8.2±0.8

室温 298 K 时，$Mo(CO)_4(phen)$ 和 PBu_3^n 的甲苯溶液光诱导取代反应生成 $Mo(CO)_3(PBu_3^n)(phen)$ 的量子效率随压力和激发波长的变化如图 12.11 所示。从 LF 到 MLCT 激发态，曲线斜率呈现一种有规律的变化，即 $\Delta V_{\Phi}^{\neq}$ 值从 +9.6 到 −14.1 $cm^3 \cdot mol^{-1}$，

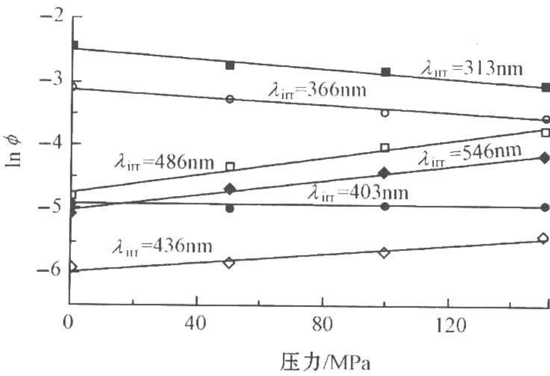


图 12.11　室温 $Mo(CO)_4(phen)$ 和 PBu_3^n 的甲苯溶液光诱导取代反应生成 $Mo(CO)_3(PBu_3^n)(phen)$ 的量子效率随压力和激发波长的变化

表明随激发态从 LF 到 MLCT 的改变，光诱导配体取代反应的过程也逐渐从离解(D)过渡到化合(A)机制。有趣的是，在 403nm 激发时，活化体积为 $1.1cm^3 \cdot mol^{-1}$。这暗示处于 LF 和 MLCT 之间的激发态，CO 的失去和亲核体 L 进入的竞争存在于反应体系中，实验所观测到的活性体积变化来自于二者的贡献(图 12.12)。在这种竞争机制中，压力对化合反应加速而对离解反应减速，所观测到的 $\Delta V^{\neq}_{\Phi(obs)}$ 值可用式(12-17)表示：

$$\Delta V^{\neq}_{\Phi(obs)} = \frac{1}{\Phi_{A(p)} + \Phi_{D(p)}}[\Phi_{A(p)}\Delta V^{\neq}_{\Phi(A)} + \Phi_{D(p)}\Delta V^{\neq}_{\Phi(D)}] \tag{12-17}$$

文献中通常将具有小的正 $\Delta V^{\neq}_{\Phi}$ 值归属为 I_d 过程，而小的负 $\Delta V^{\neq}_{\Phi}$ 值归属为 I_a 机制[40~42]。然而，在这种情况下，小的 $\Delta V^{\neq}_{\Phi}$ 值仅能暗示体系中存在竞争反应过程，其中一种占据主导地位，而不能准确地表明这种过程。因此，光诱导取代量子效率对浓度依靠的研究将为这种复杂的反应过程提供有用的信息。

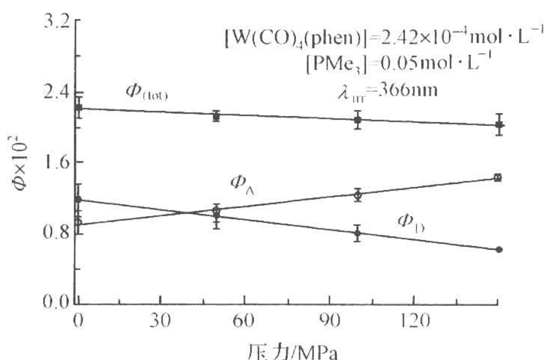


图 12.12 在室温 366nm 光照 $W(CO)_4phen$ 和 PMe_3 的甲苯溶液生成 $W(CO)_3(PMe_3)(phen)$ 的量子效率 Φ_{tot}、Φ_A 和 Φ_D 随压力的变化

浓度对光诱导取代量子效率的影响：亲核体浓度对量子效率的影响用式(12-18)表示：

$$\Phi_{tot} = a + b[L] \tag{12-18}$$

式中，a 代表离解过程的贡献，b 表明化合过程。常数 a 通常被测定为中心金属的直径、亲核体的性质和激发能的函数。在图 12.13 和图 12.14 中，a 和 b 则分别是截距和斜率。

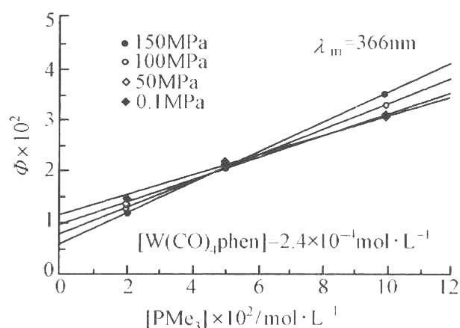


图 12.13 在室温 366nm 光照 $W(CO)_4(phen)$ 和 PMe_3 的甲苯溶液生成 $W(CO)_3(PMe_3)(phen)$ 的量子效率 Φ_{tot} 随压力和亲核体浓度的变化

从这些研究结果中可以看出，通过监控压力和亲核体浓度对 $\Delta V^{\neq}_{\Phi}$ 的影响，能从复杂的光诱导配体取代反应中观测到化合和离解过程对亲核体浓度对取代量子效率的影响[10](表 12.2～表 12.4)。

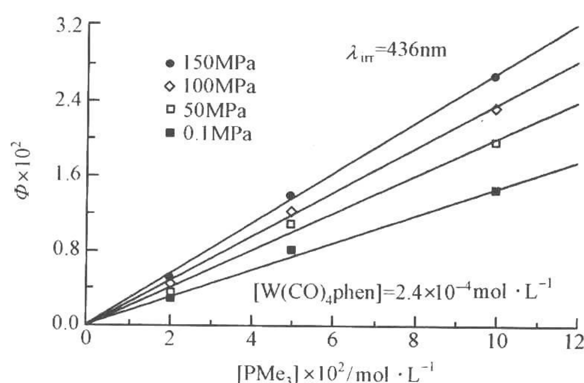


图 12.14 在室温 436 nm 光照 $W(CO)_4$phen 和 PMe_3 的甲苯溶液生成 $W(CO)_3(PMe_3)$(phen)的量子效率 Φ_{tot} 随压力和亲核体浓度的变化

表 12.2 室温 $Cr(CO)_4$(phen)和 PMe_3 的甲苯溶液光诱导取代反应生成 $Cr(CO)_3(PMe_3)$(phen)的量子效率随 PMe_3 浓度的变化

$[Cr(CO)_4(phen)]$ /(mol·L^{-1})	$[PMe_3]$ /(mol·L^{-1})	$\Phi\times10$ $\lambda_{irr}=366$nm	$\Phi\times10$ $\lambda_{irr}=436$nm	$[Cr(CO)_4(phen)]$ /(mol·L^{-1})	$[PMe_3]$ /(mol·L^{-1})	$\Phi\times10$ $\lambda_{irr}=486$nm	$\Phi\times10$ $\lambda_{irr}=546$nm
2.93×10^{-4}	0.0010	3.55±0.01	1.57±0.16	2.83×10^{-4}	0.0010	1.25±0.08	0.91±0.04
2.31×10^{-4}	0.0050	3.74±0.04	1.96±0.05	2.24×10^{-4}	0.0050	1.31±0.03	0.93±0.03
3.05×10^{-4}	0.0100	3.91±0.03	2.03±0.05	2.90×10^{-4}	0.0100	1.38±0.07	1.03±0.01
2.78×10^{-4}	0.0250	3.92±0.16	2.06±0.14	2.84×10^{-4}	0.0500	1.39±0.04	1.06±0.03
2.70×10^{-4}	0.0500	3.87±0.13	2.07±0.08	2.57×10^{-4}	0.1000	1.44±0.05	1.11±0.00
2.56×10^{-4}	0.1000	3.86±0.03	2.08±0.06	2.29×10^{-4}	0.2000	1.38±0.08	1.12±0.01

表 12.3 室温 $Mo(CO)_4$(phen)和 $P(Bu^n)_3$ 的甲苯溶液光诱导取代反应生成 $Mo(CO)_3(P(Bu^n)_3)$(phen)的量子效率随 $P(Bu^n)_3$ 浓度的变化

$[Mo(CO)_4(phen)]$ /(mol·L^{-1})	$[P(n\text{-}Bu)_3]$ /(mol·L^{-1})	$\Phi\times10^2$ $\lambda_{irr}=366$nm	$\Phi\times10^2$ $\lambda_{irr}=436$nm	$[Mo(CO)_4(phen)]$ /(mol·L^{-1})	$[P(n\text{-}Bu)_3]$ /(mol·L^{-1})	$\Phi\times10^3$ $\lambda_{irr}=486$nm	$\Phi\times10^3$ $\lambda_{irr}=546$nm
2.30×10^{-4}	0.0500	4.52±0.12	0.27±0.02	2.18×10^{-4}	0.0600	4.22±0.25	3.21±0.31
2.36×10^{-4}	0.1000	5.19±0.11	0.49±0.01	2.05×10^{-4}	0.1200	8.35±0.84	6.30±0.41
2.30×10^{-4}	0.2000	5.46±0.01	0.89±0.07	2.12×10^{-4}	0.1800	10.79±0.22	8.85±0.01
2.40×10^{-4}	0.3000	6.05±0.01	1.26±0.01	2.08×10^{-4}	0.2400	14.48±1.18	12.37±0.63

表 12.4 室温 $W(CO)_4$(phen)和 PPh_3 的甲苯溶液光诱导取代反应生成 $W(CO)_3(PPh_3)$(phen)的量子效率随 PPh_3 浓度的变化

$[W(CO)_4(phen)]$ /(mol·L^{-1})	$[P(n\text{-}Bu)_3]$ /(mol·L^{-1})	$\Phi\times10^3$ $\lambda_{irr}=366$nm	$\Phi\times10^3$ $\lambda_{irr}=436$nm	$[W(CO)_4(phen)]$ /(mol·L^{-1})	$[P(n\text{-}Bu)_3]$ /(mol·L^{-1})	$\Phi\times10^3$ $\lambda_{irr}=486$nm	$\Phi\times10^3$ $\lambda_{irr}=546$nm
2.51×10^{-4}	0.0500	13.85±0.62	1.42±0.08	2.14×10^{-4}	0.0770	1.88±0.09	1.90±0.11
2.58×10^{-4}	0.1000	14.88±0.18	2.56±0.08	2.10×10^{-4}	0.1540	3.45±0.07	3.72±0.08
2.51×10^{-4}	0.2000	16.09±0.02	4.71±0.01	2.06×10^{-4}	0.2310	5.24±0.06	5.59±0.37
2.45×10^{-4}	0.3000	18.11±0.31	6.68±0.11	2.02×10^{-4}	0.3080	6.94±0.11	7.35±0.22

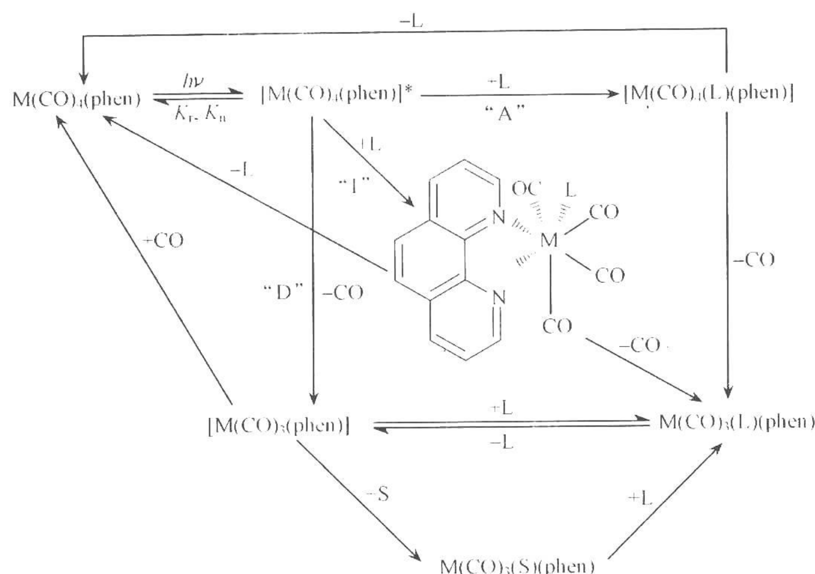


图 12.15　光诱导取代反应模型

羰基取代反应动力学空间效应及其配合物的电子光谱非常复杂，在归属其电子光谱类型时，要根据其吸收及发射谱能量高低，摩尔消光系数大小、对溶剂敏感性及发光寿命来归属其激发态。

在过去的几十年里，人们对低能的 MLCT 激发态做了大量的实验和理论研究。作为基础研究，MLCT 激发态可以使人们对非辐射失活、电子转移过程、溶剂效应、小分子及生物大分子相互作用进行深入了解[43~48]（图 12.15）。从应用方面来看，MLCT 激发态已被用于染料敏化太阳能电池光敏剂及发光化学传感器[49~54]。其中以 d^6 电子八面体构型的 Ru(Ⅱ)、Os(Ⅱ)、Re(Ⅰ)、Ir(Ⅲ)多联吡啶配合物，在光电转换、超分子自组装及荧光探针等领域研究最为广泛[55~57]。下面以 d^8 和 d^{10} 电子构型的 Pt(Ⅱ)、Cu(Ⅰ)多联吡啶配合物以及 Au(Ⅰ)配合物为例进行讨论。

12.3　光致发光的 Pt(Ⅱ)多联吡啶配合物

与 d^6 八面体构型的 Ru(Ⅱ)、Os(Ⅱ)、Re(Ⅰ)和 Ir(Ⅲ)多联吡啶配合物相比，d^8 电子构型的 Pt(Ⅱ)多联吡啶配合物研究起步较晚。目前，Pt(Ⅱ)配合物有趣的光物理及光化学性质引起了人们的巨大兴趣，这基于能按照简单的分子轨道模型讨论它们的电子结构。这些配合物具有长寿命的金属到配体电荷转移三重（^{3}MLCT）激发态，并可通过分子结构的改变及基团剪裁，控制分子内或分子间金属-金属、配体-配体之间的相互作用改变它们的激发态类型。人们设想在光化学能量转换过程中，这些配合物经光激发产生高反应活性的 4 配位 Pt(Ⅲ)中间体，然而这种 Pt(Ⅲ)物种却未见实验结果报道。呈平面四边形空间构型的 Pt(Ⅱ)配合物在溶液中，溶剂分子或其他配体易通过轴向进攻金属中心。而在固态，包括中心原子在内的平面四边形构型使平面层与层之间距离减小而发生金属-金属或者配体-配体相互作用，这种作用可以使配合物光谱的性质发生显著变化。因此，通过分子设计该类配合物可用于光信息传感材料。1965 年，美国生物学家 Rosenberg 偶然发现 Pt(Ⅱ)配合物有很好的生物活性，随后的研究发现这类配合物能与蛋白质分子及

DNA 分子有很好的亲和力，通过共价键或与生物大分子发生作用导致其发光性质变化而可作为生物发光探针[58,59]。早期研究的 Pt(Ⅱ)配合物，只在固态或低温玻璃态中表现出强的发光，在室温溶液中不发光，从而限制了这类配合物的光物理及性质的研究。1984 年，Von Zelewsky 首次报道了室温溶液中发光的 Pt(Ⅱ)配合物[60]，这为清楚理解 Pt(Ⅱ)配合物激发态性质、扩大其应用领域提供了可能。

多联吡啶 Pt(Ⅱ)配合物通过对主、辅配体修饰可观测到 MLCT 吸收光谱，通常使用的主配体为：二齿配体 N^N (substituted 2,2′-bipyridine or 1,10-phenathroline)、三齿配体 N^N^N (substituted 2,2′:6″,2-terpyridine)、C^N^N (substituted 6-phenyl-2,2′-bipyridine)和 C^N^C (2,6-biphenylpyridine)。对这些配体的骨架采用不同取代基修饰可调节配体反键 π^* 空轨道能级。另一方面，金属中心 d_{z}^{2} 轨道能级可选择不同场强的辅助配体来调控。以 N^N 为主配体的 Pt(Ⅱ)配合物，其 π^* 轨道能量相对于以 C^N^N、N^N^N 为主配体的能量高，^{3}MLCT 态吸收不易观察到。但可以通过在主配体上引入吸电子基降低 π^* 轨道能量使^{3}MLCT 态成为最低激发态[61~63]。Morgan 与 Burstall 首次报道了含有三联吡啶的[Pt(terpy)Cl]Cl 配合物[64]。这类配合物与二亚胺配体相比，有更低的^{3}MLCT 激发态，与生物大分子有很好的亲和性。

1990 年，Constable 首次报道了以 C^N^N 为主配体的 Pt(Ⅱ)配合物 [Pt(C^N^N)(CH_3CN)]PF_6[65,66]。在主配体上引入大的芳基官能团及选择不同场强的辅配体如异腈分子、炔基负离子，得到了激发态能量可调的一系列 Pt(Ⅱ)配合物[67~71]。近年来，针对太阳能光化学能量转换，具有较好电荷分离功能配合物的研制引起科学家们的极大关注。Eisenberg 小组致力于研究二亚胺为主配体，炔基负离子或硫醇负离子为辅助配体的 Pt(Ⅱ)配合物，发现它们在可见光区有很好的吸收，并合成出一系列二元 C-A (chromophore-accptor)及三元 D-C-A (donor-chromophore-accptor)体系的配合物[72~76]，但结果发现它们的电荷分离不是很有效。虽然人们设想具有(图 12.16)结构的配合物可能有更好的电荷分离态，但目前还没有合成出来。

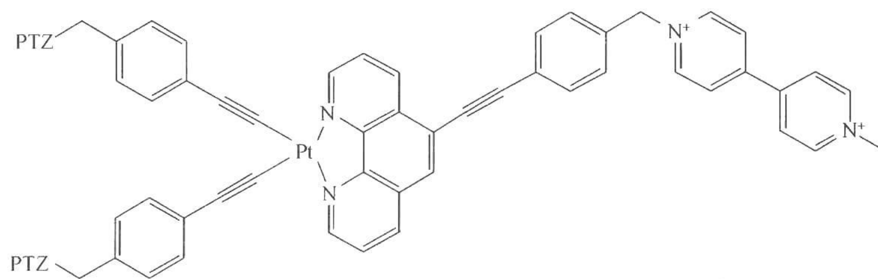


图 12.16 有较好电荷分离态的化合物

PTZ=吩噻嗪

12.3.1 多联吡啶 Pt(Ⅱ)配合物的电子光谱

多联吡啶 Pt(Ⅱ)配合物由于轨道之间的能级相差不大而易发生非辐射失活(图 12.17)。常见的非辐射失活为^{3}MLCT→^{3}d-d 失活，这是由于大多数联吡啶 Pt(Ⅱ)配合物的最低激发态是^{3}MLCT 态，而它们的能量与^{3}d-d 态比较接近，电子很容易通过振动失活到^{3}d-d 态发生非辐射跃迁失活，致使配合物不发光或发光寿命很短。同时由于平面四边形 Pt(Ⅱ)配合物中的空配位及^{3}MLCT 态金属中心缺电子性质，使得其在溶液中很容易被路易斯碱性溶剂分子轴向配位而失活。

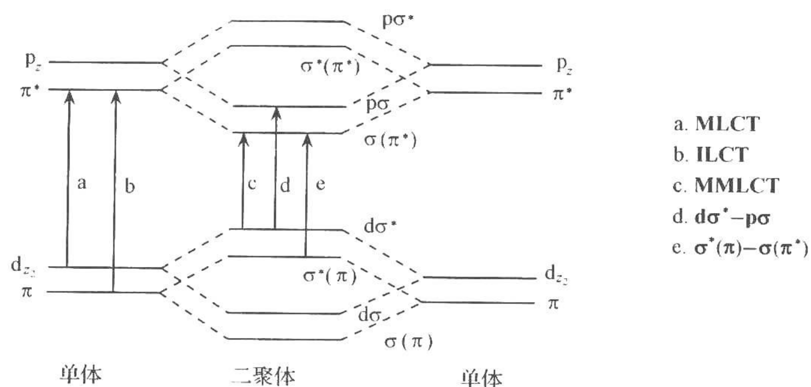


图 12.17　配合物的能级分布图

12.3.2　光致发光多联吡啶 Pt(Ⅱ)配合物

Eisenberg 研究小组于 1989 年首次报道含不同取代基的硫醇负离子为辅助配体，室温条件下在溶液中发光的二硫醇二亚胺系列 Pt(Ⅱ)配合物(图 12.18)。该类配合物在 400～500nm 有很强的吸收(ε 值 10^3～10^4 数量级)，且光谱随溶剂极性变化而发生移动，

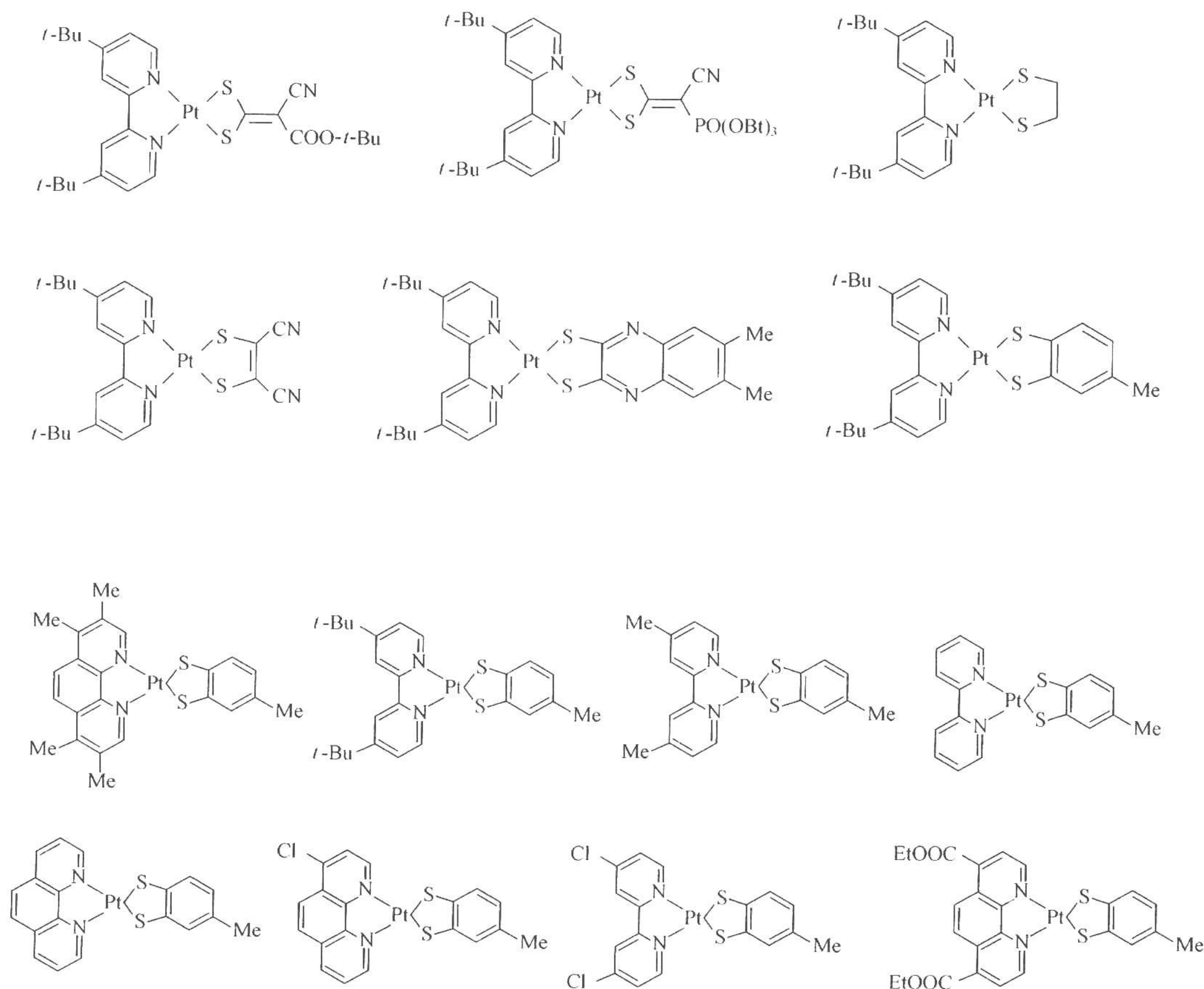


图 12.18　二硫醇二亚胺衍生物的 Pt(Ⅱ)配合物

配合物在固态、有机溶剂中可观测到强的光致发光。

以炔基负离子为辅助配体的二亚胺 Pt(Ⅱ)配合物最早报道于 1994 年[44]，其中配合物[Pt(Phen)$(CCPh)_2$]在室温溶液中有很好的发光性质，在乙腈中 581nm 处有一起源于^{3}MLCT 激发态的发射峰。研究发现，通过辅配体的 σ 给电子能力的变化可调节金属中心 d_z^2(Pt)(HOMO 轨道)的能量，从而改变了发色团的光物理性质。没有经过化学修饰的三联吡啶 Pt(Ⅱ)配合物，如$[Pt(terpy)Cl]^+$，由于^{3}MLCT→^{3}d-d 失活，在室温溶液中不发光。但如果以强的 σ 电子给体为辅配体，致使金属中心 d 轨道的分裂能增加，从而使^{3}MLCT 与^{3}d-d 态能隙增大，在一定程度上限制了^{3}MLCT→^{3}d-d 失活，得到溶液中发光的三联吡啶为主配体的 Pt(Ⅱ)配合物。Yam 等研究了以对位不同取代基苯乙炔为辅配体来调节配体的 σ 给电子能力[77]。研究发现，随着取代基给电子能力的增强，配合物的吸收光谱与发射光谱逐渐红移，而发光寿命与量子产率逐渐降低。当对位取代基为强给电子甲氧基时，配合物在室温溶液中几乎不发光。

在三联吡啶配体上引入取代基通过调节 LUMO 轨道的能级同样可以改变配合物的激发态性质[78]。在主配体上引入吸电子取代基及共轭芳环取代基，发现所得到的配合物在室温溶液中有很好的发光性能。这是因为当三联吡啶配体上引入芳环取代基时，由于芳环的引入增加了 π^* 轨道的离域导致^{3}MLCT 态能级的降低，从而阻碍了^{3}MLCT→^{3}d-d 失活(图 12.19)。以 HC^N^N 为主配体的 Pt(Ⅱ)配合物，由于 HC^N^N 配体在形成配合物时产生一个碳负离子，因而更容易得到具有高稳定性的中性配合物。同时，以 HC^N^N 为主配体的 Pt(Ⅱ)配合物在固态或溶液中能产生较强的光致发射，使其在发光二极管 LED 显示材料方面有广泛的应用前景。

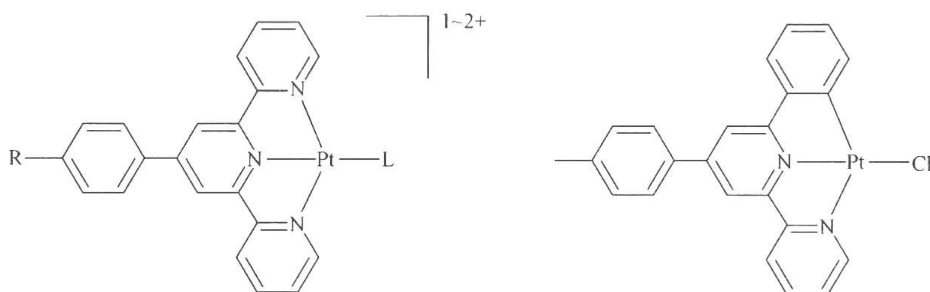


图 12.19 以 N^N^N 和 HC^N^N 为主配体的 Pt(Ⅱ)配合物

12.3.3 光致发光多联吡啶 Pt(Ⅱ)配合物的应用

以多联吡啶钌(Ⅱ)配合物为代表的八面体 d^6 电子构型配合物[Ru(Ⅱ)、Os(Ⅱ)、Re(Ⅰ)]有较低能量的 MLCT 吸收及发射光谱，被广泛用于光催化及太阳能转换。而多联吡啶 Pt(Ⅱ)配合物通过对主、辅配体修饰同样具有较好的光性物理性质并用于太阳能的化学转换。近年来，Eisenberg 小组在研究二元 C-A(发色团-电子受体)及三元 D-C-A(电子给体-发色团-电子受体)体系电子转移的基础上[79,80]，用三联吡啶为主配体、苯乙炔基负离子为辅配体的 Pt(Ⅱ)配合物作为光敏剂，在牺牲剂、电子传递体和光催化剂存在下实现了光催化制氢。我们设计和合成了在环金属化配体不同的苯基对位，引入了甲基紫精 MV^{2+} 形成了具有较好电荷分离的新型配体，用其和 Pt(Ⅱ)、辅配体形成了一系列存在有效电荷分离态的二元及三元体系的 Pt(Ⅱ)功能配合物(图 12.20)。发现该功能配合物电子转移正向速率常数为 $1.0\times10^{12}\ s^{-1}$，逆向速率常数 $1.6\times10^9\ s^{-1}$。在 X 射线衍

射分析确定其晶体结构的基础上，研究了光催化还原水产生氢，取得了一些在光化学能量转换研究方面具有指导意义的结果。

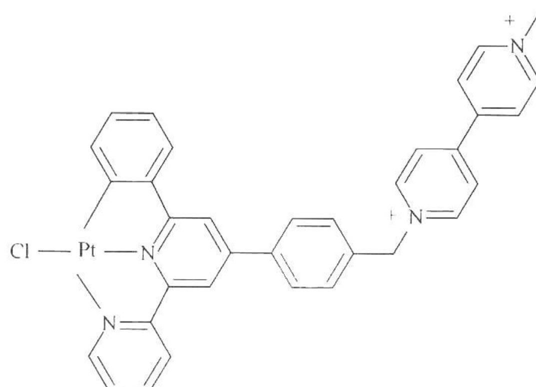


图 12.20　存在有效电荷分离态的 Pt(Ⅱ)配合物

多联吡啶 Pt(Ⅱ)配合物的光物理与光化学性质依靠于配体的结构。选择含磷酸根、磷酸酯、羧酸根及羧酸酯等活性官能团的 6-苯基-2,2′-联吡啶为主配体的 Pt(Ⅱ)配合物，一方面可通过配合物分子间氢键对配合物分子间金属-金属相互作用的影响来设计出新的对环境敏感的磷光传感材料。另外，通过活性官能团中自由的电子给体与其他金属离子配位合成出具有超分子结构的配合物。如将铂分子基材料装进 NAFION 膜或多孔的 MCM-41 分子筛材料中，使之发生作用或化学反应形成一类新的可用于环境监测的传感材料。这些材料对易挥发的有机气体具有非常灵敏的光谱响应，在微环境中作为分子探针的研究获得较好的结果。铂配合物和多孔的 MCM-41 分子筛发生反应形成的材料发射较强的红光，该发射被归属为来自 MMLCT 激发态。但在戊烷气体存在时，观测到起源于 MLCT 激发态的黄色发射。此过程随戊烷气体的存在与否而呈现可逆的光谱响应，见图 12.21。

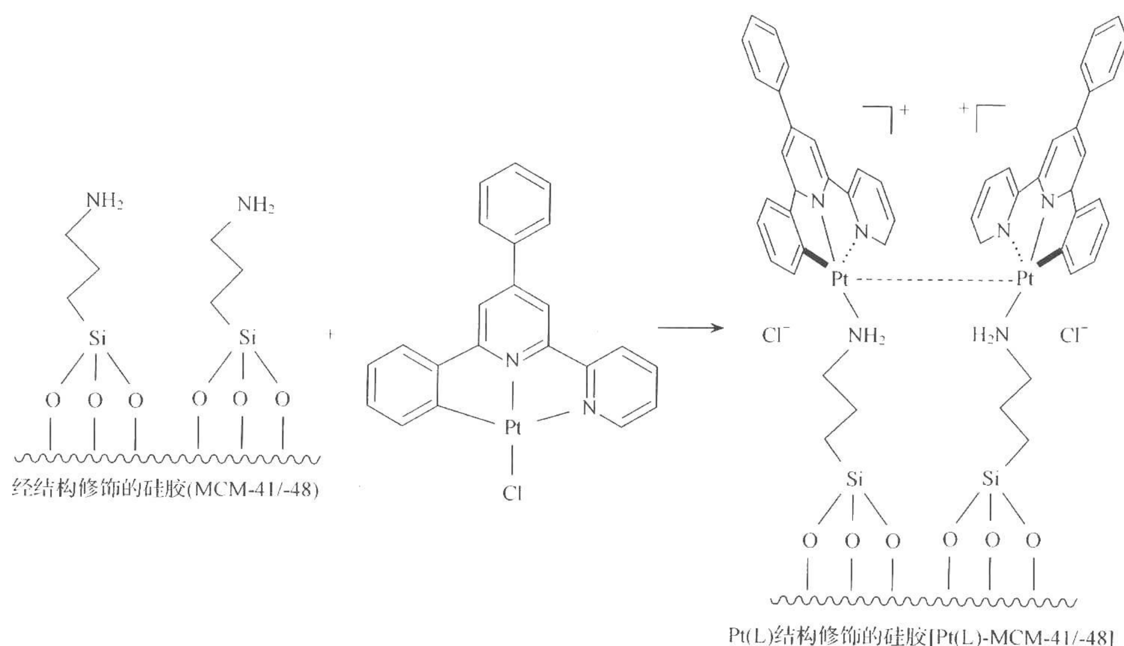


图 12.21　对戊烷气体呈现可逆光谱响应的 Pt(Ⅱ)配合物

Yam 等合成了一系列炔基取代的 Pt(Ⅱ)配合物(图 12.22),研究发现这些配合物在乙腈溶液中对乙醚非常敏感[81]。在乙腈溶液中的最大吸收峰在 416nm,起源于^{1}MLCT 态吸收,由于乙腈溶剂的轴向猝灭作用,配合物不发光。当在其乙腈溶液中逐渐滴加乙醚时,发现吸收和发射光谱都出现了明显变化,吸收光谱在 615nm 处出现新的吸收峰,在 785nm 有发射峰出现。这可能由于多吡啶 Pt(Ⅱ)络合物在乙醚中不溶,在乙腈溶液中加入乙醚以后有助于配合物的簇集,因而形成了三聚体或多聚体。新出现的低能量吸收为三聚体或多聚体的^{1}MMLCT 态的吸收,因而 785nm 出现的发射峰归属于^{3}MMLCT 态的发射。当配体上带有空间位阻较大的叔丁基而生成的配合物由于阻止了配合物的簇集,金属间无相互作用,向其乙腈溶液中加入乙醚光谱没有明显的光谱变化。

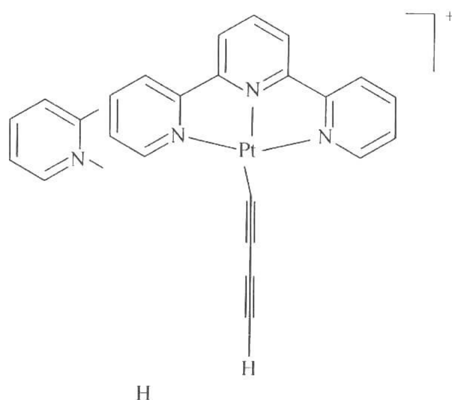


图 12.22 发射光谱对溶剂敏感的 Pt(Ⅱ)配合物

Eisenberg 等报道了烟碱取代的三联吡啶 Pt(Ⅱ)配合物(图 12.23)对甲醇气体敏感的性质[82]。他们得到了该配合物的晶体结构, 发现 Pt—Pt 之间的距离为 3.33Å,有较强的金属-金属相互作用。当把该配合物暴露在甲醇蒸气中时,发现配合物的颜色由红变为橙黄, Pt—Pt 之间的距离增大为 3.79Å。除去溶剂后的配合物室温最大发射波长在 660nm,暴露在甲醇蒸汽中的配合物室温最大发射波长在 630nm。橙黄的晶体在空气中放置后又恢复为深红色,发射光谱也随之发生变化,该过程可以反复多次。

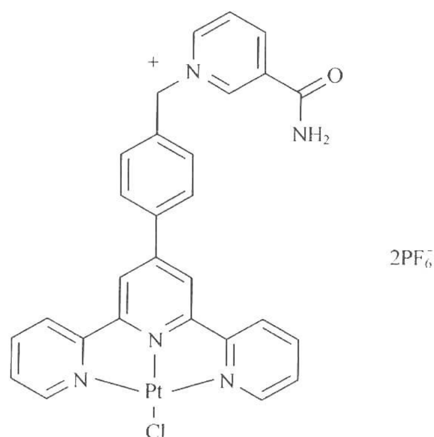


图 12.23 发射光谱对甲醇蒸汽敏感的 Pt(Ⅱ)配合物

在分子生物学及生物医学领域,基于金属配合物的治疗及生物磷光探针引起人们的广泛兴趣。平面结构多吡啶 Pt(Ⅱ)配合物由于其对环境敏感的磷光性能可作为研究生

物大分子微观结构的生物磷光探针[83-86]。Che 等研究了用水溶性高分子 PEG 修饰的 Pt(Ⅱ)配合物[87](图 12.24)，该配合物在水溶液中微弱发光，当水溶液中加入牛血清白蛋白时，随着蛋白质浓度的增加，其磷光强度增强，而当加入尿素使蛋白质分子失活时，磷光强度又逐渐减弱，利用这一性质可用于检测蛋白质分子变性。

图 12.24　水溶性的 Pt(Ⅱ)配合物

近年来，一系列高量子产率且激发态能量可调控的多吡啶 Pt(Ⅱ)配合物被合成出[88-90]，它们已经应用于新材料，特别是光致发光材料研究领域。由于这些配合物都为中性分子，有很好的热稳定性及成膜性，符合设计分子器件的要求。同时这些配合物的主、辅助配体都易于化学修饰，可以调节激发态的能量来符合不同分子器件设计的要求。因而这些发光体被用于单层或多层 OLED(有机电致发光器件)的电致磷光掺杂剂，所设计的器件同电致荧光掺杂剂相比有更强的发光强度及功效。

12.4　d^{10}电子构型铜(Ⅰ)和金(Ⅰ)配合物的结构和光物理性质

d^{10}金属光功能配合物的设计、合成、结构与性能研究近年来得到迅速的发展，其原因基于：①d^8-d^8 双核金属配合物光化学和光物理性质的发现，并按照简单的分子轨道模型讨论了它们的电子结构。另一方面，对其光化学和光物理性质的详细研究和深刻的理解也激发人们对相关联的 d^{10}金属配合物的研究兴趣。②一价金配合物材料高能发射的首次发现。建立在基态与激发态光谱研究基础上，提出金发光材料的低能发射来自于聚集体，而不是高能发射的$^3[d\sigma^* p\sigma]$激发态论点的确立[91,92]。③多核、聚核 d^{10} 金属配合物丰富的光化学和光物理性质的发现以及包含这些金属的蛋白质的发光研究[93,94]。④超分子光化学的迅速发展和一些配合物作为材料时具有可逆和较快的光谱响应[95,96]。

作为ⅠB副族，发光的一价 Au、Ag 多核配合物发射起源于金属间相互作用的$^3[d\sigma^* p\sigma]$激发态已为人们所共识。而一价多核铜配合物中是否存在 Cu—Cu 相互作用，却一直成为国际学术界争论的焦点。至今 X 射线晶体结构分析发现最短的 Cu—Cu 的距离是 2.39Å，远小于范德华共价半径，拉曼光谱、电子衍射和 X 射线衍射等也都证明在许多配合物和 Cu_2O 中具有 Cu—Cu 相互作用[97,98]。但对一些相关化合物的理论计算又否定这种作用的存在[99]。然而，这些配合物诱人的光化学和光物理性质研究，探讨结构和性质的关系，设计和合成具有光功能特性的铜(Ⅰ)配合物、开发其应用，仍是最活跃和最具挑战性的研究领域。

许多铜配合物由于在生物体中的作用、高发光效率以及在发光二极管设计及其他领

域中具有的广泛应用前景而受到关注[100]。在众多的配合物中,配体通常为大环或长链含氮的多齿有机化合物,其发射起源于金属到配体的电荷转移(MLCT)或共轭配体中的 π-π^* 单重激发态。大多数铜(Ⅰ)配合物为扭曲四面体或平面三角形构型。在配体的空间位阻大时,可得到两配位的直线型配合物。对于 Cu—Cu 距离较短的多核铜(I)配合物,Cu—Cu 距离的变化对光谱具有重要影响[101~103]。

12.4.1 $Cu(NN)_2^+$ 和 $Cu(PP)_2^+$ 类配合物

含有 2,2′-联吡啶、1,10-邻菲罗啉或者它们的衍生物的铜(Ⅰ)配合物,$Cu(NN)_2^+$ 一般具有四面体构型,在 450nm 左右有强的 MLCT 吸收,但是在室温溶液中没有观测到 MLCT 发射。直到 20 世纪 70 年代末,在固态以及低温玻璃态温度下才观察到它的发光[104~106]。随后,McMillin 研究组发现 $Cu(dmph)_2^+$(图 12.25)在室温二氯甲烷溶液中发光,斯托克斯频移增大,属典型的 MLCT 发射[107],最大发射峰在 730nm (τ = 85ns, ϕ= 2×10^{-4}),但在配位溶剂如乙腈、甲醇中不发光。然而,有趣的是 $Cu(dpph)_2^+$ 不仅在二氯甲烷中发光,甚至像吡啶这样的路易斯碱也不会将其发光猝灭[108]。二者的区别在于 dpph 配体上引入了空间位阻更大的苯取代基。

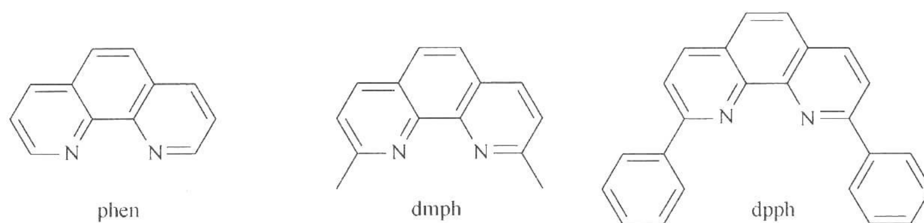


图 12.25 N^N 配体的分子结构

$Cu(PP)_2^+$ 类配合物[109]的光谱比 $Cu(NN)_2^+$ 体系简单, Gimeno 等报道了二核铜(Ⅰ)膦配合物$[Cu_2(\mu\text{-dppm})_2(MeCN)_4](ClO_4)_2$(dppm = bis(diphenylphosphino)methane)和$[Cu_2(\mu\text{-dppm})_3](ClO_4)_2$ 的合成及晶体结构[110]。在这些配合物中,dppm 作为双齿桥配体与两个铜中心配位,CH_3CN 作为辅配体参与配位,但是 CH_3CN 很容易被其他配体取代。在这些双核配合物中,Cu—Cu 之间没有相互作用(d_{Cu-Cu}> 3.0Å),并且它们的最大发射位置与配体 dppm (λ_{max}= 500nm)相近,因此它们的溶液和固态发射光谱都归属为金属微扰的 π-π^* 跃迁。Kutal 等也报道了类似的实验结果,$[Cu(dppe)(BH_4)]$[dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane]的发射与自由配体 dppe 的发射位置也几乎一致(分别为 537nm 和 500nm)。但如果空间位阻较大的 dcpm 配体[bis(dicyclohexylphosphino)methane]代替 dppm,可得到双核配合物$[Cu_2(\mu\text{-dcpm})_2]X_2$(X = ClO_4 或者 PF_6),在乙腈中重结晶,乙腈参与配位得到$[Cu_2(\mu\text{-dcpm})_2(CH_3CN)_2]X_2$。这些配合物 Cu—Cu 之间的距离小于 2.8Å,它们的光物理性质表现出新的特征[111~113]。$[Cu_2(\mu\text{-dcpm})_2](ClO_4)_2$在 311nm 处有强吸收,而相应的单核配合物$[Cu(PCy_3)_2]ClO_4$($PCy_3$=tricyclohexylphosphine)在 280nm 以后没有吸收,Che 等认为 311nm 处的吸收是由于 Cu^I—Cu^I 之间相互作用引起的($3d\sigma^*\rightarrow4p\sigma$)跃迁,拉曼光谱也得到同样的实验结果。室温下,$[Cu_2(\mu\text{-dcpm})_2](PF_6)_2$ 的固态发射除 475nm 处的峰外,在 384nm 处还有一个高能弱发射峰,而$[Cu_2(\mu\text{-dcpm})_2(CH_3CN)_2]$ $(PF_6)_2$ 仅有一个高能发射峰位于 418nm

处，但是它们在乙腈溶液中的发射都在 480nm，并且比在非配位性溶剂中发光更强。在 $[Cu_2(\mu\text{-dcpm})_2](ClO_4)_2$ 和 $[Cu_2(\mu\text{-dcpm})_2](PF_6)_2$ 中，Cu—Cu 之间距离分别为2.685Å 和2.790 Å，并且阴离子和铜中心具有弱相互作用，表现在 Cu—O 以及 Cu—F 之间存在较短距离（分别为 2.558Å 和 2.79Å），它们的高能发射^3（$3d\sigma^*$ $4p\sigma$）以及低能发射^3 $[(d_{x^2-y^2}, d_{xy})(p\sigma)]$分别对应于金属-金属之间和金属-溶剂/阴离子之间的相互作用。当配位不饱和的铜中心分别结合一个乙腈分子，分子的空间构型从线形变为 Y 形，金属间距离增大，弱相互作用消失，因此只观测到低能发射。

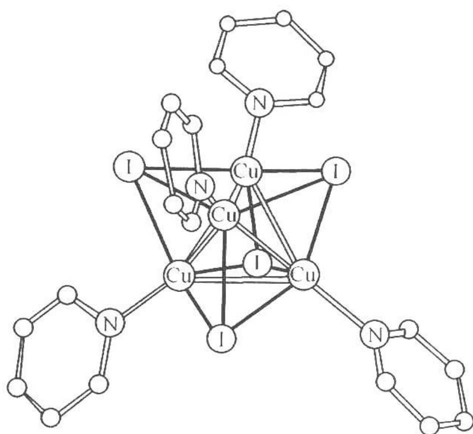


图 12.26 $Cu_4I_4Py_4$ 的分子结构

在多核铜配合物中，对其光物理性质研究较多的是四核铜(Ⅰ)卤族配合物 $Cu_4X_4L_4$（图 12.26），它的核 Cu_4X_4 具有扭曲的立方体结构，Cu—Cu 之间的距离与卤原子和配体 L 有关。$Cu_4Cl_4L_4$ 和 $Cu_4I_4L_4$ 具有相同构型，但是它们的光物理性质有很大不同。室温下，$Cu_4I_4L_4$ 固体发光很强，在溶液中也有中等强度的发光。然而，$Cu_4Cl_4L_4$ 在固态时发光弱，在溶液中不发光[114]。它们的稳定性也不一样，Cu_4I_4 族化合物比相应的 Cu_4Br_4 或者 Cu_4Cl_4 更稳定。因此，Ford 等认为，Cu—Cu 之间相互作用对多核铜配合物的光物理性质有重要影响（图 12.27）。Radjaipour 和 Oelkrug 对化合物 $Cu_4I_4Py_4$ 固体的热致变色现象进行了更详细的研究，他们发现在 15K，低能发射带（$\tau = 24\mu s$）与高能发射带（$\tau = 35 \mu s$）相比，寿命稍短，但激发波长能量却更高，因而其斯托克斯频移更大[115]。Kyle 等也得到同样的研究结果[116]，但是在相当长的时期，这些发射的归属都没有确定。

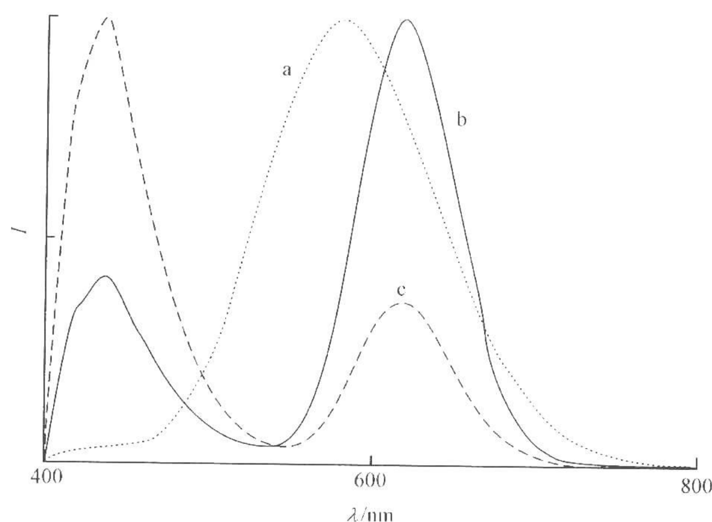


图 12.27 固态 $Cu_4I_4Py_4$ 的发射光谱

a. 295K (λ_{ex} = 380nm), b. 77K (λ_{ex} = 330nm) 和 c. 77K (λ_{ex} = 365nm)

Kyle 和 Ford 等进一步研究发现，所有 $Cu_4I_4(Py\text{-}X)_4$（Py-X = substituted pyridine）类配合物都具有双重发射，而含饱和脂肪胺配体的配合物只有低能发射[117,118]。随配体

的改变，配合物 $Cu_4I_4L_4$（L = Py、Py-X）在室温溶液中低能发射带的位置变化不大，但是其高能发射带变化非常明显。在吡啶环上引入供电子基时，高能发射带发生蓝移，引入吸电子基则发生红移。当 L 为饱和脂肪胺配体时，改变温度，$Cu_4I_4L_4$ 的高能发射没有被观测到。溶剂对两个发射带也有不同的影响，低能发射带对溶剂不敏感，高能发射带随溶剂配位性能增加而发生蓝移。基于这些实验结果，Kyle 等认为低能发射来源于具有 d→s 特征的簇中心（cluster-centered）三重激发态，这种归属与 Vogler 提出的一致。用簇中心这一术语是为了强调在电子激发态时，电荷已经离域在四个金属铜中心，LUMO 轨道由 s 和 p 轨道杂化具有 σ 键特征。而高能发射的取代基和溶剂效应与 MLCT 或者 XLCT 跃迁的性质一致。

Vitale 等通过理论计算发现，$Cu_4I_4Py_4$ 和模型化合物 $Cu_4I_4(NH_3)_4$ 的 HOMO 轨道中都以 I 原子的 5p 轨道为主（>80%），金属 d 轨道的贡献较小；$Cu_4I_4Py_4$ 的 LUMO 轨道离域在 4 个铜中心，具有 4s 特征[119]。因此，低能发射应该具有 XMCT（I→Cu 或 I_4→Cu_4）跃迁特征，而高能发射归属为 XLCT 更合理。考虑电子重组等因素以后的计算结果表明在低能发射中，d→s 和 XLCT 跃迁的贡献几乎一样，低能发射带是具有 LMCT（I_4→M_4）和 MC（d→s）混合特征的簇中心（CC）的激发态。低能发射的斯托克斯频移大的主要原因在于 XMCT/d→s 激发态，4s 轨道离域在整个 Cu_4 中心，Cu—Cu 相互作用增强，构象较基态有大的扭曲。XLCT 跃迁对 Cu—Cu 以及 Cu—I 之间作用没有影响，激发态和基态结构没有大的变化，所以斯托克斯频移小。最近，Angelis 等通过含时密度泛函理论（TDDFT）对 $Cu_4I_4Py_4$ 发射光谱的计算结果与实验现象非常吻合[120]。

在多核铜（Ⅰ）硫族配合物的研究中，Yam 等首次报道发光四核铜（Ⅰ）硫配合物 $[Cu_4(\mu\text{-dppm})_4(\mu_4\text{-E})]^{2+}$（E = S 或者 Se）的结构和光物理性质[121]与四核铜（Ⅰ）卤族配合物不同，该配合物阳离子核 Cu_4S^{2+} 具有金字塔形结构，4 个金属铜离子位于金字塔的底座平面，S^{2-} 位于金字塔尖并且同时和 4 个铜中心作用。在室温固态或溶液中，该化合物具有强的发光和长的发光寿命。根据分子轨道理论计算结果，Yam 等认为 Cu_4S^{2+} 簇配合物的发射态也是具有 LMCT（S^{2-}→Cu_4）和 MC（d→s）混合特征的簇中心激发态[122]。结构类似的化合物 $[Cu_4(\mu\text{-dppm})_4(\mu_4\text{-Se})]^{2+}$ 在室温固态下发射能量更低，进一步证实了 LMCT（S^{2-}→Cu_4）的归属。Ford 和 Vogler 报道另一个具有独特结构的多核铜（Ⅰ）硫化合物 $Cu_6(mtc)_6$，其中金属中心 Cu_6 为规则的八面体结构，每条边都以 S 原子为桥连接起来，d_{Cu-Cu} 为 2.70～3.06Å[123]。在室温固态下该配合物发橘红光（λ_{max} = 706 nm）。在 77K 时，红移至 767nm。因为配体 mtc^- 的吸收带能量很高（λ_{max} < 200nm），并且 mtc^- 的 π^* 轨道能量很高，IL 和 MLCT 跃迁都不可能发生在这个区域，LMCT（S^{2-}→Cu_6）和 MC（d→s）混合特征的簇中心激发态是可能的归属。

12.4.2 光致近紫外高能发射的 $Au_2(dcpm)_2(Y)_2$（Y=ClO_4^-、PF_6^-、$CF_3SO_3^-$）配合物

铜（Ⅰ）配合物的光化学和光物理性质已进行了详细深入的研究，铜（Ⅰ）-铜（Ⅰ）之间

是否存在相互作用，虽然近年来从理论和实验方面的研究取得了大的进展，但最终的结果还需要大量的理论计算和实验数据来证明。和铜(I)多核配合物相比，同族 Au(I)、Ag(I)金属间存在的相互作用已通过理论计算、结构确定和光谱数据所证明。在光致发光过程中，多核金配合物吸收通常在 300nm 左右，但发射波长却在 530～580nm。然而，各种理论和实验结果的解释都不能说明为什么在这些化合物中存在如此大的斯托克斯频移，并归属发射来自于 Au 和 Au 相互作用的^3[dσ* pσ]激发态。近来的研究工作已取得大的进展，在成功设计合成发射在 370nm 近紫外区的 $Au_2(dcpm)_2(Y)_2$($Y = ClO_4^-$、PF_6^- 与 $SO_3CF_3^-$ 等)配合物后，经 X 射线晶体结构测定，发射光谱、时间分辨发射与吸收光谱等研究(图 12.28)，证实多核金配合物^3[dσ* pσ]激发态发射具有较高的能量(370nm)，可见发射(黄或黄绿光)不是起源于^3[dσ* pσ]激发态，而是来自于带相反电荷的离子或溶剂对激发态的干扰导致的激发态聚集体(图 12.29)。时间分辨吸收光谱研究表明 350nm 来自于^3[dσ* pσ]激发态，而 420nm 起源于聚集体的激发态。该项研究为新材料的设计开辟了一条新的途径，它的重要性在于这些材料本身蕴藏着的高能发射的发现以及激发态聚集体可见发射的设计。按照这种设计，能够通过控制阴阳离子之间相互作用的大小，实现能量的转换，进而获得所需能量的发射。

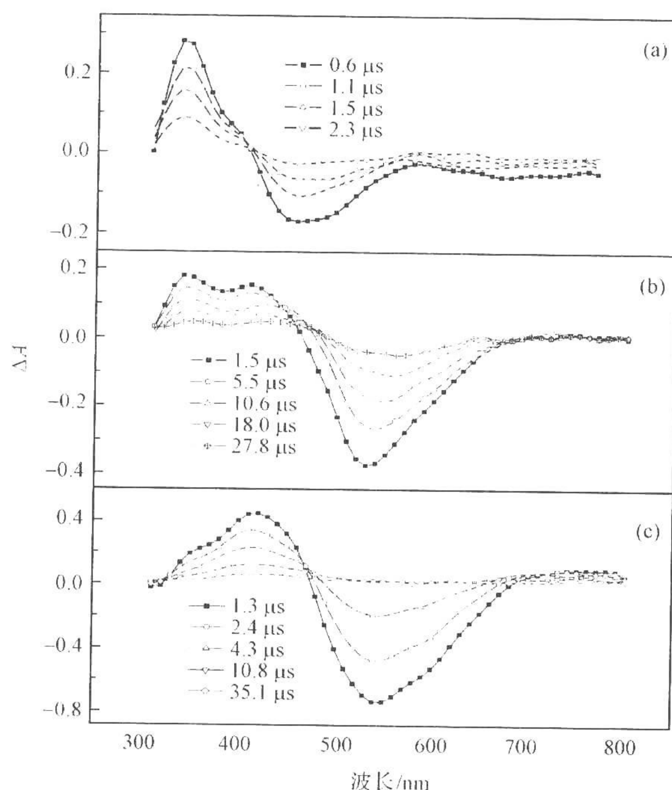


图 12.28 $Au_2(dcpm)_2(Y)_2$[$Y = ClO_4^-$(a)、SCN^-(b)和 I^-(c)]的时间分辨吸收光谱

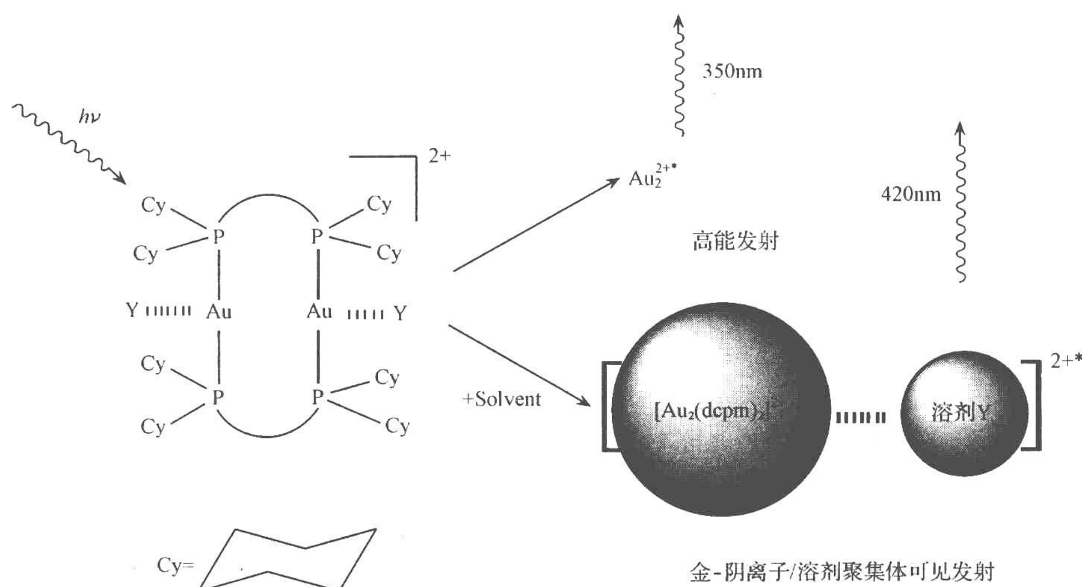


图 12.29　$Au_2(dcpm)_2(Y)_2$（Y = ClO_4^-、PF_6^-、$SO_3CF_3^-$ 和 I^- 等）的发射与吸收光谱的归属

参 考 文 献

[1] Kutal C. Spectroscopic and photochemical properties of d^{10} metal complexes. Coord Chem Rev, 1990, 99: 213～252

[2] Mao Z, Chao H Y, Hui Z et al. $^3[(d_{x^2-y^2}, d_{xy})(p_z)]$ excited states of binuclear copper(I) phosphine complexes: effect of copper-ligand and copper-copper interactions on excited state properties and photocatalytic reductions of the 4,4′-dimethyl-2,2′-bipyridinium ion in alcohols. Chem Eur J, 2003, 9: 2885～2897

[3] Fu W F, Gan X, Che C M et al. Cuprophilic interactions in luminescent copper(I) clusters with bridging bis(dicyclohexylphosphino)methane and iodide ligands: spectroscopic and structural investigations. Chem Eur J, 2004, 10: 2228～2236

[4] Che C M, Mao Z, Miskowski V M et al. Cuprophilicity: spectroscopic and structural evidence for Cu—Cu bonding interactions in luminescent dinuclear copper(I) complexes with bridging diphosphane ligands. Angew Chem Int Ed, 2000, 39: 4084～4088

[5] Woodhouse M E, Lewis F D, Marks T J. Metal ion initiated charge-transfer photopolymerization of tetrahydrofuran. A mechanistic investigation. J Am Chem Soc, 1982, 104: 5586～5594

[6] Ford P C, Cariati E, Bourassa J. Photoluminescence properties of multinuclear copper(I) compounds. Chem Rev, 1999, 99: 3625～3647

[7] Yam V W W, Lo K K W. Luminescent polynuclear d^{10} metal complexes. Chem Soc Rev, 1999, 28: 323～334

[8] Roundhill D M, Gray H B, Che C M. Pyrophosphito-bridged diplatinum chemistry. Acc Chem Res, 1989, 22: 55～61

[9] Geoffroy G L, Wrighton M S. Organometallic photochemistry. New York: Academic Press, 1979. 6～30

[10] Fu W F. Ph. D. THESIS: Mechanistic studies on photo-substitution reactions of group VI organometallic compounds-applicaton of high pressure techniques. Germany: Erlangen-Nürnberg University, 1997. 21～57

[11] Fu W F, van Eldik R. Photo-substitution reactions of $Cr(CO)_4$(1,10-phenanthroline). Mechanistic information from entering nucleophile, irradiation wavelength and pressure dependencesInorg. Chim Acta, 1996, 251: 341～346

[12] Fu W F, van Eldik R. Photosubstitution reactions of $M(CO)_4$(1,10-phenanthroline) (M = Mo, W). Influence of entering ligand, irradiation wavelength, and pressure. Organometallics, 1997, 16: 572～578

[13] Lindsay E, Vlcek A, Jr Langford C H. Mechanism of associative photoinduced ligand substitution in tetracarbonyl(phenanthroline)tungsten under metal-to-ligand charge-transfer excitation: subnanosecond transient spectra and solvent and wavelength dependence evidence for rapid primary processes. Inorg Chem, 1993, 32: 2269～2275

[14] van Eldik R. Inorganic high pressure chemistry: Kinetics and mechanisms. Amsterdam: Elsevier, 1986. 30～50

[15] Merbach A E. Use of high pressure kinetic studies in determining inorganic substitution mechanisms. Pure Appl Chem, 1987, 59: 161～172

[16] van Eldik R, Asano T, le Noble W J. Activation and reaction volumes in solution. Chem Rev, 1989, 89: 549～688

[17] Stranks D R. The elucidation of inorganic reaction mechanisms by high pressure studies. Pure Appl Chem, 1974, 38: 303～323

[18] Lawrance G A, Stranks D R. Role of activation volume in the elucidation of reaction mechanisms in octahedral coordination complexes. Acc Chem Res, 1979, 12: 403～409

[19] Langford C H, Gray H B. Ligand substitution processes. New York: Benjamin, 1965. 50～82

[20] Ford P C, Crane D R. Pressure effects on bimolecular excited states processes. Coord Chem Rev, 1991, 111: 153～160

[21] Wieland S, van Eldik R. Pressure as mechanistic indicator in organometallic photochemistry. Coord Chem Rev, 1990, 97: 155～165

[22] Stochel G, van Eldik R. Photochemical behaviour of metal complexes. Pressure effect versus mechanism. Coord Chem Rev, 1997, 159: 153～170

[23] Kirk A D, Porte G B. Effect of pressure on the lifetimes and quenching of transition metal complex ion phosphorescence. J Phys Chem, 1980, 84: 2998～2999

[24] Adamson A W. Recent advances in the photochemistry of coordination compounds. Pure Appl Chem, 1970, 24: 451～473

[25] Fleischau P C, Adamson A W, Sartori G. Prog Inorg Chem, 1972, 17: 1～12

[26] Skibsted L H, Weber W, van Eldik et al. Pressure effects on photoisomerization/photosubstitution reactions of the rhodium(III) complexes cis- and trans-$Rh(NH_3)_4XY^{n+}$ (X = Cl, Br; Y = X, H_2O). Inorg Chem, 1983, 22: 541～546

[27] Fetterolf M L, Offen H W. Luminescence lifetimes of ruthenium(II) polypyridyls in water and water-d_2 at high pressures. J Phys Chem, 1986, 90: 1828～1830

[28] Weber W, van Eldik R, Kelm R et al. Pressure effects on the photochemical and photophysical properties of the rhodium(III) complexes $RhA_5X_2^{+}$ (A = NH_3, ND_3; X = Cl, Br) in aqueous solution. Inorg Chem, 1983, 22: 623～628

[29] Wieland S, van Eldik R. Effect of solvent and pressure on the reactivity of photoproduced $M(CO)_5$ transients, as revealed by the observed quantum yields for the photosubstitution of $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W). J Phys Chem, 1990, 94: 5865～5870

[30] Wieland S, van Eldik R. Ligand-field and charge-transfer photochemistry of $M(CO)_4$(1,10-phenan--throline) (M = chromium, molybdenum, tungsten). Mechanistic information from high-pressure effects. Organometallics, 1990, 9: 1802～1806
[31] Taube D J, van Eldik R, Ford P C. Activation volumes for the substitution reactions of the triruthenium cluster anions $HRu_3(CO)_{11}^-$ and $Ru_3(CO)_{11}(CO_2CH_3)^-$. Organometallics, 1987, 6: 125～129
[32] Schmidt G, Paulus H et al. Ligand substitution in manganese(I) carbonyl complexes $Mn(CO)_5X$ (X = Cl, Br): activation parameters and x-ray structure of $Mn(CO)_3$(dab)Cl (dab = biacetyl bis (phenylimine)). Inorg Chem, 1988, 27: 3211～3214
[33] Fu W F, van Eldik R. Systematic tuning of the photosubstitution mechanism of $M(CO)_4$(1,10-phenanthroline) by variation of the metal, entering nucleophile, excitation wavelength, and pressure. Inorg Chem, 1998, 37: 1044～1050
[34] Schneider K J, van Eldik R. Parallel or reversible reactions? Complications in the substitution kinetics of octahedral metal carbonyl complexes. Organometallics, 1990, 9: 92～96
[35] Endicott J F, Ramasami T, Tamilarasan R et al. Structure and reactivity of the metal-centered transition metal excited states. Coord Chem Rev, 1987, 77: 1～87
[36] Dibenedetto J, Ford P C. Pressure effects on the photochemical reactions of transition metal complexes. Cood Chem Rev, 1985, 64: 361～382
[37] Kirk A D, Porter G B. Effect of pressure on the lifetimes and quenching of transition metal complex ion phosphorescence. J Phys Chem, 1980, 84: 2998～2999
[38] Lang J M, Dreger Z A, Drickamer H G. Effect of solvent and pressure on the reactivity of photoproduced $M(CO)_5$ transients, as revealed by the observed quantum yields for the photosubstitution of $M(CO)_6$(M = Cr, Mo, W). J Phys Chem, 1990, 94: 5865～5870
[39] Natarajan P, Endicott J F. Photochemical behavior of ethylenediaminetetraacetate complexes of cobalt(III). Sensitization and exicted-state reaction pathways. J Am Chem Soc, 1973, 95(8): 2470～2477
[40] Weber W, van Eldik R, Kelm H et al. Pressure effects on the photochemical and photophysical properties of the rhodium(III) complexes $RhA_5X_2^+$ (A = NH_3, ND_3; X = Cl, Br) in aqueous solution. Inorg Chem, 1983, 22: 623～628
[41] Fetterolf M L, Offen H W. Luminescence lifetimes of ruthenium(II) polypyridyls in water and water-d_2 at high pressures. J Phys Chem, 1986, 90: 1828～1830
[42] Cao S, Reddy K B, Eyring E M et al. Can steric hindrance cause a gradual change in the ring-closure mechanism of complexes of the type $W(CO)_5N—N$, where $N—N$ represents a series of substituted bipyridine ligands?. Organometallics, 1994, 13: 91～93
[43] Caspar J V, Kober E M, Sullivan B P et al. Application of the energy gap law to the decay of charge-transfer excited states. J Am Chem Soc, 1982, 104: 630～631
[44] Meyer T J. Chemical approaches to artificial photosynthesis. Acc Chem Res, 1989, 22: 163～170
[45] Worl L A, Duesing R, DellaCiana L et al. Photophysical properties of polypyridyl carbonyl complexes of rhenium(I). J Chem Soc Dalton Trans, 1991. 849～858
[46] Kozik M, Sutin N, Winkler J R. Energetics and dynamics of solvent reorganization in charge-transfer excited states. Coord Chem Rev, 1990, 97: 23～34
[47] Chen P Y, Meyer T J. Medium effects on charge transfer in metal complexes. Chem Rev, 1998, 98: 1439～1477

[48] Erkkila K E, Odom D T, Barton J K. Recognition and reaction of metallointercalators with DNA. Chem Rev, 1999, 99: 2777～2795

[49] Hagfeldt A, Gratzel M. Light-induced redox reaction in nanocrystalline systems. Chem Rev, 1995, 95: 49～68

[50] Gratzel M, O'Regan B A. low-cost, high-efficiency solor cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. Nature, 1998, 353: 737～740

[51] Argazzi R, Bignoxxi C A, Heimer T A et al. Long-lived photoinduced charge separation across nanocrystalline TiO_2 interfaces. J Am Chem Soc, 1995, 117: 11815～11816

[52] Hagfeldt A, Gratzel M. Molecular photovoltaics. Acc Chem Res, 2000, 33: 269～277

[53] Xu W Y, McMcDonough R C, Langsdorf B et al. Oxygen sensors based on luminescence quenching: Interactions of metal complexes with the polymer supports. Anal Chem, 1994, 66: 4133～4141

[54] Xu W Y, Kneas K A, Demas J N et al. Oxygen sensors based on luminescence quenching of metal complexes: Osmium complexes suitable for laser diode excitation. Anal Chem, 1996, 68: 2605～2609

[55] Baba A I, Shaw J, Simon J A et al. The photophysic MLCT and ligand localized states. Coord Chem Rev, 1998, 170: 43～59

[56] Walters K A, Trouillet L, Guillerez S et al. Photophysics and electron transfer in poly(3-octylthiophene) alternating with Ru(II) and Os(II) bipyridine complexes. Inorg Chem, 2000, 39: 5496～5509

[57] Fleming C N, Maxwell K A, DeSimone J M et al. Ultrafast excited-state energy migration dynamics in an efficient light-harvesting antenna polymer based on Ru(II) and Os(II) polypyridyl complexes. J Am Chem Soc, 2001, 123: 10336～10347

[58] Wong E, Glandomenico C M. Current status of platinum-based antitumor drugs. Chem Rev, 1999, 99: 2451～2466

[59] Jamieson E R, Lippard S J. Structure, Recognition, and processing of cisplation-DNA adducts. Chem Rev, 1999, 99: 2467～2498

[60] Chassot L, Mueller E. cis-Bis(2-phenylpyridine)platinum(II) (CBPPP): a simple molecular platinum compound. Inorg Chem, 1984, 23: 4249～4253

[61] Ballardini R, Varani G, Indekki M T et al. Phosphorescent 8-quinolinol metal chelates. Excited-state properties and redox behavior. Inorg Chem, 1986, 25: 3858～3865

[62] Che C M, Wan K T, Poon L Y et al. Novel luminescent platinum(II) complexes. Photophysics and photochemistry of $Pt(5,5\text{-}Me_2bpy)(CN)_2$ ($5,5\text{-}Me_2bpy = 5,5$-dimethyl-2,2-bipyridine). J Chem Soc Chem Commun, 1989: 943～944

[63] Kunkey H, Vogler A. Photoluminescence of platinum complex [PtII(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)$(CN)_2$] in solution. J Am Chem Soc, 1990, 112: 5625～5627

[64] Morgan J T, Burstall F H. Researches on residual affinity and co-ordination. Part XXXIV. 2: 2'-Dipyridyl platinum salts. J Chem Soc, 1934. 965～971

[65] Constable E C, Henney R P G, Leese T A et al. Cyclometellation reactions of 6-phenys-2,2'-bipyridene; a potential C,N,N-doner analogue of 2,2';6',2'-terpyridine. Crystal and molecular structure of dichlorobis(6-phenyl-2,2'-bipyridine) ruthenium(II). J Chem Soc Dalton Trans, 1990, 443～445

[66] Constable E C, Henney R P G, Leese T A et al. Cyclopalladated and cycloplatinated complexes of

6-phenyl-2,2′-bipyridine: platinum-platinum interactions in the solid state. J Chem Soc Chem Commun, 1990. 513～515

[67] 31 Yam V W W, Tang R P L, Wong K M C et al. Synthesis, luminescence, electrochemistry, and ion-binding studies of platinum(II) terpyridyl acetylide complexes. Organometallics, 2001, 20: 4476～4482

[68] Lai S W, Chan M C W, Cheung K K et al. Spectroscopic propertyes of luminescent platinum(II) complexes containing 4, 4′, 4″-tri-butyl-2, 2′: 6′, 2″-terpyridine ($^tBu_3$tpy). Crystal structure of [Pt(tBu_3tpy)Cl]ClO_4 and [Pt($^tBu_3$tpy){CH_2C(O)Me}]ClO_4. Inorg Chem, 1999, 38: 4262～4267

[69] Lai S W, Chan M C W, Cheung T C et al. Probing d^8-d^8 interactions in luminescent mono- and binuclear cyclometalated platinum(II) complexes of 6-phenyl-2,2′-bipyridines. Inorg Chem, 1999, 38: 4046～4055

[70] Lai S W, Lam H W, Lu W et al. Observaîion of low-energy metal-metal-to-ligand charge transfer absorption and emission: Electronic spectroscopy of cyclometalated platinum(II) complexes with isocyanide ligands organometallics, 2002, 21: 226～234

[71] Lu W, Mi B X, Chan M C W et al. [(C^N^N)Pt(C=C)$_n$R] (HC^N^N = 6-aryl-2,2′-bipyridine, n = 1～4, R = aryl, $SiMe_3$) as a new class of light-emitting materials and their applications in electrophosphorescent devices. Chem Commun, 2002, 206～207

[72] McGarrah J E, Kim Y J, Hissler M et al. Toward a molecular photochemical device: A triad for photoinduced charge separation based on a platinum diimine bis(acetylide) chromophore. Inorg Chem, 2001, 40: 4510～4511

[73] McGarrah J E, Eisenberg R. Dyads for photoinduced charge separation based on platinum diimine bis(acetylide) chromophores: Synthesis, luminescence and transient absorption studies. Inorg Chem, 2003, 42: 4355～4365

[74] Chakraborty S, Wadas T J, Hester H et al. Synthesis, structure, characterization, and photophysical studies of a new platinum terpyridyl-based triad with covalently linked donor and acceptor groups. Inorg Chem, 2005, 44: 6284～6293

[75] Hissler M, McGarrah J E, Connick W B et al. Platinum diimine complexes: towards a molecular photochemical device. Coord Chem Rev, 2000, 208: 115～137

[76] Hissler M, Connick W B, Geiger D K et al. Platinum diimine bis(acetylide) complexes: Synthesis, characterization, and luminescence properties. Inorg Chem, 2000, 39: 447～457

[77] Yam V W W, Tang R P L, Wong K M C et al. Synthesis, luminescence, electrochemistry, and ion-binding studies of platinum(II) terpyridyl acetylide complexes. Organometallics, 2001, 20: 4476～4482

[78] Yip H K, Cheng L K, Cheung K K et al. Luminescent platinum(II) complexes. Electronic spectroscopy of platinum(II) complexes of 2,2′:6′,2″-terpyridine (terpy) and p-substituted and crystal structure of [Pt(terpy)Cl][CF_3SO_3]. J Chem Soc Dalton Trans, 1993. 2933～2938

[79] McGarrah J E, Kim Y J, Hissler M et al. Toward a molecular photochemical device: A triad for photoinduced charge separation based on a platinum diinime bis(acetylide) chromophore. Inorg Chem, 2001, 40: 4510～4511

[80] Connick W B, Geiger D P, Eisenberg R. Excited-state self-quenching reactions of square planar platinum(II) diimine complexes in room-temperature fluid solution. Inorg Chem, 1999, 38: 3264～3265

[81] Yam V W W, Wong K M C, Zhu N. Solvent-induced aggregation through metal-metal/π-π interac-

tions: large solvatochromism of luminescent organoplatinum(II) terpyridyl complexes. J Am Chem Soc, 2002, 124: 6506～6507
[82] Wadas T J, Wang Q M, Kim Y J et al. Vapochromism and its structural basis in a luminescent Pt(II) terpyridine-nicotinamide complex. J Am Chem Soc, 2004, 126: 16841～16849
[83] Liu H Q, Chung T C, Che C M. Cyclometallated platinum(II) complexes as luminescence switches for calf-thymus DNA. Chem Commun, 1996:1039 ～1040
[84] Liu H Q, Peng S M, Che C M. Interaction of a luminescent platinum(II) complex of substituted 2, 2′-bipyridine with DNA spectroscopic and photophysical studies. J Chem Soc Chem Commun, 1995: 509 ～510
[85] Ma D L, Che C M. A bifunctional platinum(II) complex capable of intercalation and hydrogen-bonding interaction with DNA: binding studies and cytotoxicity. Chem Eur J, 2003, 9: 6133～6144
[86] Che C M, Yang M, Wong K H et al. Platinum(II) complexes of dipyridophenazine as metallointercalators for DNA and potent cytotoxic agents against carcinoma cell lines. Chem Eur J, 1999, 5: 3350～3356
[87] Che C M, Zhang J L, Lin L R. PEG-linked luminescent platinum(II) complex as aqueous polymeric molecular light switch for protein binding reactions. Chem Commun, 2002, 2556～2557
[88] Chan S C, Chan M C W, Wang Y et al. Organic lighting-emitting materials based on bis(arylacetylide)platinum(II) complexes bearing substituted bipyridine and phenanthriline ligands: photo- and electronluminescene from ^{3}MLCT exited states. Chem Eur J, 2001, 7: 4180～4190
[89] Li Y Y, Chan S C, Chan M C W et al. Structural, photophysical, and electrophosphorescent properties of platinum(II) complexes supported by tetradentate N_2O_2 chelates. Chem Eur J, 2003, 9: 1264～1272
[90] Lu W, Mi B X. Light-emitting tridentate cyclometalated platinum(II) complexes containing σ-alkynyl auxiliaryies: Tuning of photo-and electrophosphorescence. J Am Chem Soc, 2004, 126: 4958～4971
[91] Fu W F, Chu C K, Miskowski V M et al. The intrinsic $^3[d\delta^* p\delta]$ emission of binuclear gold(I) complexes with two bridging diphosphane ligands lies in the near UV; emissions in the visible region are due to exciplexes. Angew Chem Int Ed Engl, 1999, 38: 2783～2785
[92] Fu W F, Chan K C, Cheung K K et al. Substrate-binding reactions of the $^3[d\sigma^* p\sigma]$ excited state of binuclear gold(I) complexes with bridging bis(dicyclohexylphosphino)methane ligands: Emission and time-resolved absorption spectroscopic studies. Chem Eur J, 2001, 7: 4656～4664
[93] Zhang J, Xiong R G, Zuo J L et al. A highly stable copper(I)-olefin coordination polymer with strong red fluorescent emission. Chem Commun, 2000,1495～1496
[94] Yam V W W, Cheng E C C, Zhu N Y. The first luminescent tetranuclear copper(I) μ4-phosphinidene complex. Chem Commun, 2001. 1028～1029
[95] Mansour M A, Connick W B, Lachicotte R J et al. Linear chain Au(I) dimer compounds as environmental sensors: A luminescent switch for the detection of volatile organic compounds. J Am Chem Soc, 1998. 120: 1329～1330
[96] Cariati E, Bu X, Ford P C. Solvent- and Vapor-induced isomerization between the luminescent solids $[CuI(4\text{-pic})]_4$ and $[CuI(4\text{-pic})]_\infty$ (pic = methylpyridine). The structural basis for the observed luminescence vapochromism. Chem Mater, 2000, 12: 3385～3391
[97] Zuo J M, Kim M, O'Keeffe M, et al. Direct observation of d-orbital holes and Cu? Cu bonding in

Cu_2O. Nature, 1999, 401: 49～52

[98] Che C M, Mao Z, Miskowski V M et al. Cuprophilicity: Spectroscopic and structural evidence for Cu—Cu bonding interactions in luminescent dinuclear copper(i) complexes with bridging diphosphane ligands. Angew Chem Int Ed Engl, 2000, 39: 4084～4088

[99] Poblet J M, Benard M. Cuprophilicity, a still elusive concept: a theoretical analysis of the ligand-unsupported CuI—CuI interaction in two recently reported complexes. Chem Commun, 1998. 1179～1180

[100] Hagfeldt A, Graetzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. Chem Rev, 1995, 95: 49～68

[101] Barrie J D, Dunn B, Hollingsworth G et al. Optical spectroscopy of copper(I)-doped sȏdium-β-alumina. J Phy Chem, 1989, 93: 3958～3963

[102] Provencher R, Harvey P D. Theoretical study and luminescence properties of the cyclic $Cu_3(dppm)_3OH_2^+$ cluster. The first luminescent cluster host at room temperature. Inorg Chem, 1996, 35: 2235～2241

[103] Harvey P D, Drouin M, Zhang T. Crystallographic, theoretical, and spectroscopic studies of the luminescent d^{10}-d^{10} binuclear copper acetate complex $Cu_2(dppm)_2(O_2CCH_3)^+$. Inorg Chem, 1997, 36: 4998～5005

[104] Buckner M T, McMillin D R. Photoluminescence from copper(I) complexes with low-lying metal-to-ligand charge transfer excited states. J Chem Soc Chem Comm, 1978. 759～761

[105] Buckner M T, Matthews T G, Lytle F E et al. Simultaneous emissions including intraligand emission and charge-transfer emission from $[Cu(PPh_3)_2(phen)]^+$. J Am Chem Soc, 1979, 101: 5846～5848

[106] Blasse G, McMillin D R. On the luminescence of $[Cu(PPh_3)_2(phen)]^+$. Chem Phys Lett, 1978, 70: 1～3

[107] Goodwin K V, McMillin D R. Anion-induced quenching of $^*Cu(dmp)^{2+}$. Inorg Chem, 1987, 26: 815～811

[108] Dietrich-Buchecker C O, Marnot P A, Sauvage J P et al. Bis(2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline) copper(I): a copper complex with a long-lived charge-transfer excited state. J Chem Soc Chem Commun, 1983. 513～515

[109] Che C M, Lai S W. Structural and spectroscopic evidence for weak metal-metal interactions and metal-substrate exciplex formations in d^{10} metal complexes. Coord Chem Rev, 2005, 249: 1296～1309

[110] Díez J, Gamasa M P, Gimeno J. Binuclear copper(I) complexes containing bis(diphenylphosphino)methane bridging ligands: crystal structure of $[Cu_2(\mu\text{-dppm})_2(MeCN)_4][ClO_4]_2$. J Chem Soc Dalton Trans, 1987. 1275～1278

[111] Mao Z, Chao H Y, Hui Z et al. $^3[(d_{x^2-y^2}, d_{xy})(p_z)]$ excited states of binuclear copper(I) phosphine complexes: effect of copper-ligand and copper-copper interactions on excited state properties and photocatalytic reductions of the 4,4′-dimethyl-2,2′-bipyridinium ion in alcohols. Chem Eur J, 2003, 9: 2885～2897

[112] Fu W F, Gan X, Che C M et al. Cuprophilic interactions in luminescent copper(I) clusters with bridging bis(dicyclohexylphosphino)methane and iodide ligands: spectroscopic and structural investigations. Chem Eur J, 2004, 10: 2228～2236

[113] Che C M, Mao Z, Miskowski V M et al. Cuprophilicity: spectroscopic and structural evidence for

Cu—Cu bonding interactions in luminescent dinuclear copper(Ⅰ) complexes with bridging diphosphane ligands. Angew Chem Int Ed, 2000, 39: 4084～4088

[114] Ryu C K, Kyle K R, Ford P C. Photoluminescence properties of the copper(Ⅰ) chloride clusters $Cu_4Cl_4L_4$ (L = pyridine, substituted pyridine, or saturated amine). Inorg Chem, 1991, 30: 3982～3986

[115] Radjaipour M, Radjaipour D. Kinetik der lumineszen-thermochromie und zuordnung der tieftemperaturemission von pyridino-kupfer(Ⅰ)-jodid. Ber Bunsen-Ges Phys Chem, 1978, 82: 159～163

[116] Kyle K R, Ryu C K, Ford P C et al. Photophysical studies in solution of the tetranuclear copper (Ⅰ) clusters $Cu_4Cl_4L_4$ (L = pyridine or substituted pyridine). J Am Chem Soc, 1991, 113: 2954～2965

[117] Ryu K R, DiBenedetto J A, Ford P C. Dual photoemissions from the room temperature solutions of the tetranuclear copper(Ⅰ) clusters $Cu_4I_4(py\text{-}X)_4$ (py-X = substituted pyridine). J Chem Soc Chem Commun, 1989: 714～715

[118] Kyle K R, Ford P C. Dynamic quenching of the metal-to-ligand charge-transfer excited state of $Cu_4I_4(pyridine)_4$. Exciplex formation and self-quenching. J Am Chem Soc, 1989, 111: 5005～5006

[119] Vitale M, Palke W E, Ford P C et al. Origins of the double emission of the tetranuclear copper(Ⅰ) cluster $Cu_4I_4(pyridine)_4$: an ab initio study. J Phys Chem, 1992, 96: 8329～8336

[120] Palke F D, Fantacci S, Sgamellotti A et al. Electronic transitions involved in the absorption spectrum and dual luminescence of tetranuclear cubane $[Cu_4I_4(pyridine)_4]$ cluster: a density functional theory/time-dependent density functional theory investigation. Inorg Chem, 2006, 45: 10576～10584

[121] Yam V W W, Lee W K, Lai T F. Synthesis and luminescent properties of a novel tetranuclear copper (Ⅰ) cluster containing a μ_4-sulfur moiety. X-Ray crystal structure of $[Cu_4(\mu\text{-dppm})_4(\mu_4\text{-S})](PF_6)_2 \cdot 2Me_2CO$. J Chem Soc Chem Commun, 1993. 1571～1573

[122] Lam W H, Cheng E C C, Yam V W W. Computational studies on the photophysical properties and NMR fluxionality of the tetranuclear copper(Ⅰ) complexes $[Cu_4(\mu\text{-dppm})_4(\mu_4\text{-E})]^{2+}$ (E = PPh and S). Inorg Chem, 2006, 45: 9434～9441

[123] Sabin F, Ryu C K, Ford P C et al. Photophysical properties of hexanuclear copper(Ⅰ) and silver (Ⅰ) clusters. Inorg Chem, 1992, 31: 1941～1945

（本章作者：傅文甫，迟绍明）

第 13 章　有机非线性光学材料与微纳米结构加工

13.1　非线性光学效应的基本原理

从 20 世纪 60 年代激光的问世以来[1]，人们发现在光与物质相互作用时两束强光在通过交叉区域后，能量会发生传递，光通过介质后会产生其他频率的光，吸收系数等也是入射光能量的函数。这种在强光作用下，物质的响应与场强呈现的非线性关系的光学效应称为非线性光学效应。人们最早发现非线性光学效应是在 1961 年，Franken 等[2]将红宝石激光器发出的波长为 694.2nm 的激光入射到石英上，结果产生了一条波长为 347.1nm 的新谱线，即产生光的频率是入射光频率的 2 倍，这是光倍频现象。随后和频、受激拉曼散射、参量放大和振荡、自聚焦、迈克耳、光学双稳以及相干瞬态等非线性光学效应等被陆续发现[3]。

13.1.1　电介质中的光诱导极化和物质的非线性光学响应

当一个光电场入射到电介质体系时，由于电介质体系是由大量的多种荷电粒子，如电子、原子及离子等构成，它们在外光电场的作用下会发生位移，这时在电介质中就会产生感应的电极化强度，如图 13.1 所示。

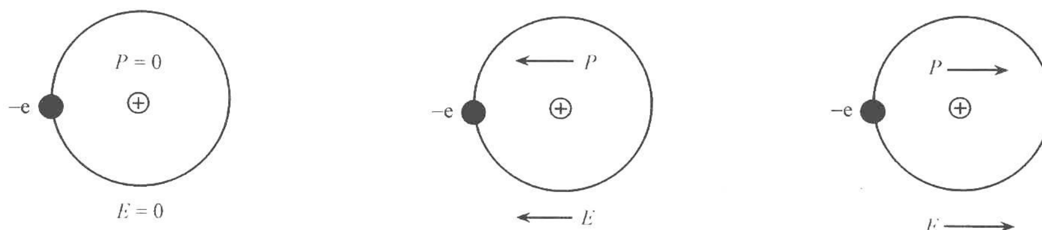


图 13.1　电场诱导极化示意图

从微观角度上，单个分子在光场作用下的诱导极化率(μ_{ind})可表示为[4]

$$\mu_{\text{ind}} = -er \tag{13-1}$$

式中，e 为荷数；r 为电场诱导位移，宏观材料的诱导极化率(P_{ind})可表示为

$$P_{\text{ind}} = -Ner \tag{13-2}$$

N 为材料的电子数密度，在较低电场强度下，材料的诱导极化率可以线性表示为

$$P_{\text{ind}}(E) = \chi^{(1)}E \tag{13-3}$$

式中，$\chi^{(1)}$是线性极化率，其与介电常数(ε)的关系为

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \tag{13-4}$$

$\chi^{(1)}$是与极化率矢量和电场矢量的所有项都有关的二阶张量，有 9 个分量。所以 ε 也是一个有 9 个分量的二阶张量。在频率为 ω 的光场中，介质的介电常数与复折射率(n_c)的关系表示[4]：

$$n_c^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}\omega \tag{13-5}$$

n_c 还可表示为实部与虚部的加合：

$$n_c = n + ik \tag{13-6}$$

实部为色散，虚部(k)对应着线性吸收。当光电场为高能激光产生的场时，此时介质中的电场强度与分子内的电场强度(这一电场约为 10^{10} V/m，对应于约 100GW/cm^2 的入射光强)相当时，极化率中的高次项将变得明显，许多介质呈现显著的非线性性质。材料的诱导极化率 P_{ind} 与光场强度 E 之间不再是线性关系，高阶的诱导极化率也须考虑在内。在微观上，在电磁场的作用下，分子的诱导极化强度 P 可用下式来描述[5]：

$$P_i = \mu_i + \alpha_{ij} \cdot E_j + \beta_{ijk} \cdot E_j \cdot E_k + \gamma_{ijkl} \cdot E_j \cdot E_k \cdot E_l + \cdots \tag{13-7}$$

式中，E_j、E_k 为外加电场强度；μ 为分子的永久偶极矩；α、β、γ 等分别为一阶、二阶、三阶分子极化率，β、γ 也被称为第一、第二超极化率，它们都是与电场强度 E 无关的常量，由介质的性质决定。一般来说，在这些系数中，相继的后一个系数要比前一个系数小得多。

在宏观上，材料的极化率方程类似地可写成[6]：

$$P_i = P_0 + \chi_{ij}^{(1)} \cdot E_j + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot E_j \cdot E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot E_j \cdot E_k \cdot E_l + \cdots \tag{13-8}$$

式中，P_0 为电介质自极化强度，$\chi^{(n)}$ 为材料的 n 阶极化率或光学系统的($n+1$)阶张量。

13.1.2 非线性光学效应与应用

随外加电场频率、外加电磁波与分子振动、电子共振的相互关系及相位匹配等因素不同，存在多种不同的效应，其部分效应见表 13.1[7]。

在众多的非线性光学效应中，倍频(亦称二次谐波产生，SHG)效应是最引人关注的效应之一。它的研究进行得最早最深入、开发应用也最广泛。我们知道聚焦光斑的尺寸与入射激光的波长成反比，倍频效应可把由半导体激光器射出的近红外激光变为深蓝色激光，这就可使普通信息存储的光盘容量得到极大的提高。双光子吸收效应可以应用于三维光学存储、光限幅、双光子光动力学治疗和上转换激光等方面。利用混频、电光、光学参量振荡和放大等效应可制造出诸如混频器、光调制器、光开关、光信息存储器及光限制器等进行光信息和图像处理的重要元器件。这些器件可采用光子来替代电子进行数据的采集、存储和加工，使电子学向光子学发展。光子的开关速度可达飞秒量级，比电子过程快几个数量级，在光频下工作时可大大增加信息处理的带宽。光不受电或磁场的干扰，有可能实现并联，因而信息的光处理和光计算有可能得以实现。

表 13.1 各种非线性光学效应及其应用[7]

极化率	效应	应用
$\chi^{(1)}$	折射率	光纤、光波导
$\chi^{(2)}$	二次谐波产生 $\omega+\omega \to 2\omega$	倍频器
	光整流 $\omega-\omega \to 0$	
	光混频 $\omega_1+\omega_2 \to \omega_3$	紫外激光器
	参量放大 $\omega \to \omega_1+\omega_2$	红外激光器、光放大器
	Pockels 效应 $\omega+0 \to \omega$	电光调制器
$\chi^{(3)}$	三次谐波产生 $\omega+\omega+\omega \to 3\omega$	三倍倍频器
	直流二次谐波产生 $\omega+\omega+0 \to 2\omega$	分子非线性电极化率测定
	Kerr 效应 $\omega+0+0 \to \omega$	超高速开关
	光学双稳态 $\omega+\omega-\omega \to \omega$	光学存储器、光学运算器
	光混频 $\omega_1+\omega_2+\omega_3 \to \omega_4$	拉曼分光、相位共轭

13.2　有机非线性光学材料

非线性光学材料的研究始于20世纪60年代中期，到目前为止，实际应用中的非线性光学材料几乎都是无机晶体如磷酸二氢钾(KDP)、偏硼酸钡(BBO)等[8,9]。随着非线性光学与材料研究的发展与分子非线性光学学科分支的形成，有机非线性光学材料的研究也随之兴起，成为非线性光学材料的重要部分。与无机非线性光学材料相比，有机材料具有非线性光学系数大、损伤阈值高、介电常数低及光学响应快等特点[10,11]，此外，有机非线性光学材料还具有易组合、剪裁等优势，在某些方面显示出替代无机材料的可能性[12]。多年来，人们在有机化合物中寻找新的非线性光学材料，希望将有机非线性材料引向工业化应用，为此做了大量的研究工作。尽管已经对各种有机材料进行了详细的研究，但是所研究的有机化合物数目与有机化合物总的品种数目相比仍占少数，因此，有机非线性光学材料的研究领域还是十分广阔的。本节从分子的设计出发，对有机非线性光学材料进行简要介绍。

13.2.1　有机非线性光学分子的分子设计

1. 分子结构与非线性光学响应

有机非线性光学材料的非线性效应来源于分子和材料的非线性极化作用，为了寻找非线性光学系数大、透明性好、稳定性高以及易实现器件化的有机分子，研究工作者在理论和实验方面已经开展了大量的工作，推动了分子非线性光学的发展。有机分子的非线性效应主要取决于分子共轭程度、电子非局域化或电荷转移程度，此外还受溶剂效应、手征性、分子间相互作用、聚集作用、质子化和对称性等诸多因素的影响。有机非线性光学分子的分子设计基本原则建立在π共轭键体系的电荷转移基础之上。从分子结构角度上考量，典型的有机非线性分子一般设计成具有较大的π共轭体系，并在其两端分别连接推电子基团和拉电子基团(给体-受体、双给体或双受体结构)，形成分子内的电荷转移，从而获得较大的非线性光学响应。通过大量具有非线性吸收的有机分子的合成及其非线性效应的评价，目前人们已经可以定性地分析化合物分子结构和非线性光学响应之间的关系，并初步发展了一些进行有机非线性光学分子设计的理论模型。

2. 二阶非线性光学响应分子

在20世纪70年代，Oudar和Chemla提出了设计二阶非线性光学响应分子的双能级模型[13]，在双能级模型中，存在着如下的关系：

$$\beta \propto \frac{(\mu_{ee}-\mu_{gg})\mu_{ge}^2}{E_{ge}^2} \tag{13-9}$$

式中，β为分子二阶极化率(一阶超极化率)；μ，E分别代表偶极矩阵元和基态(g)与电荷转移激发态(e)之间的跃迁能量；μ_{eg}为跃迁偶极距。

从物理学上说，引入$(\mu_{ee}-\mu_{gg})$项意味着当电子与光的振荡电磁场作用时，电子偏向

于从分子的一端移动到另一端。其分子结构与双能级模型中影响二阶非线性极化率的主要因子的关系如图 13.2 所示[13]。

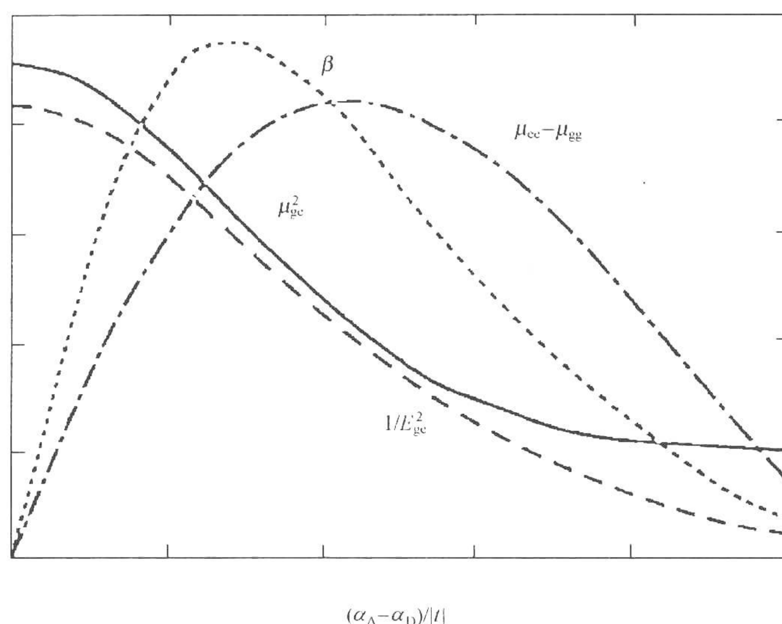


图 13.2 给电子/拉电子基团与二阶非线性极化率的各项的关系图[13]

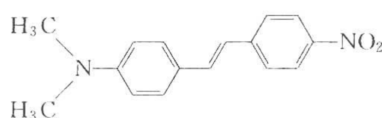


图 13.3 DANS 的分子结构

双能级模型的原型分子使用了 4-(*N*,*N*-二甲胺基)-4′-硝基苯乙烯(DANS)分子,其结构如图 13.3 所示。在 DANS 中,苯环与双键提供了共轭 π 电子体系和可极化的 π 电子,二甲胺基充当电子给体,硝基为电子受体。在相当长的时间内,双能级模型成功地指导了新型二阶有机非线性光学分子的设计。根据双能级模型,二阶有机非线性光学分子具有如下的特点:①分子为非中心对称;②分子中存在大的 π 电子共扼体系,π 电子体系越大,β 值越大;③分子具有电荷转移结构,分子两端分别接上推电子基团如胺基,和拉电子基团如硝基。虽然这种双能级模型相当成功地指导人们设计新的二阶非线性光学发色团,但该模型不能形象、具体地表达结构与非线性光学性质的关系,也无法预测分子的更高阶分子超极化率。

20 世纪 90 年代中期,Marder 和 Gorman 等完整地考察了具有推拉电子结构的多烯分子体系的二阶极化率 β 与分子结构的关系(分子结构如图 13.4 所示)[14]。在多烯中,分子具有交替的双键(0.134nm)和单键(0.145nm),键长变化(BLA)指的是在多烯链中相邻 C—C 和 C═C 的键长差的平均值,因而分子显示较大的 BLA (约 0.011nm)。如图 13.4 所示,当两种共振式对基态结构的贡献逐渐相同时,BLA 逐渐减小[(a)→(d)]。从两种共振形式(多烯和两性离子)的线性组合角度来讨论基态分子结构与 BLA 的关系,对于弱受体、给体的多烯烃来说,中性共振形式(多烯)支配着基态波函数,分子有很大的

BLA 变化；但随着给体，受体强度的增大，电荷分离状态共振形式（两性离子结构）对基态波函数的贡献增大，BLA 变小；而当两种共振形式对基态波函数有相同影响时，分子基本上不出现键长变化[15, 16]。

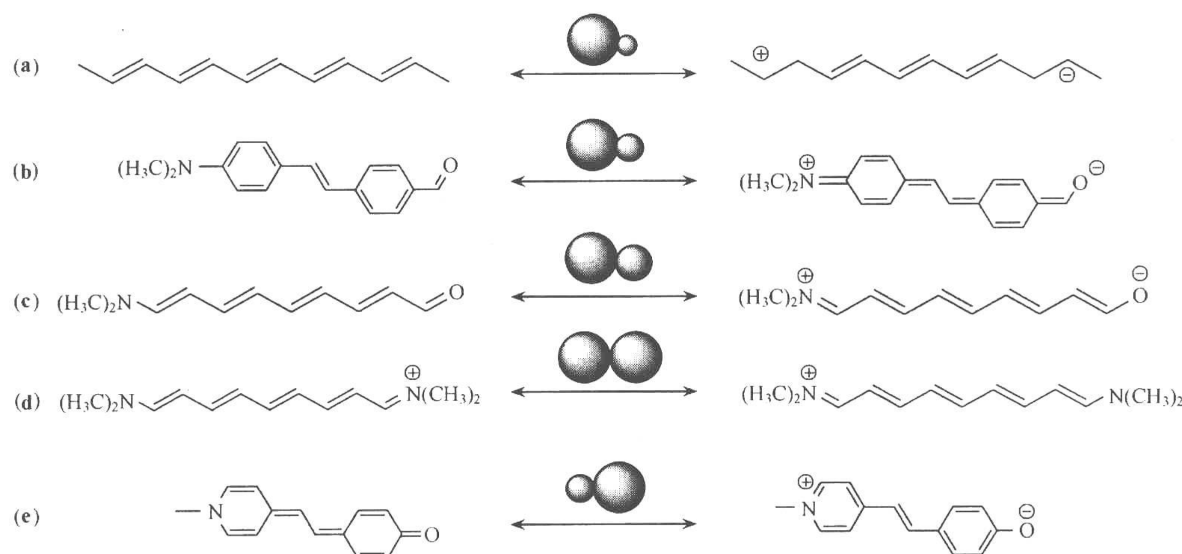


图 13.4　Marder 等研究的多烯结构式以及键级变化示意图[14]

用半经验"差分重叠-配置相互作用的中间态忽略"方法（INDO-CI），Marder 和 Gorman 考察了具有推拉电子结构的多烯分子二阶极化率 β 与键长变化的关系，结果如图 13.5所示[15, 16]。在图中从多烯限（只有一种共振形式对基态波函数有贡献）过渡到花菁限（两种共振形式对基态波函数的贡献相同）的过程中，β 先增大，达到正极大值，然后下降至零点，接着过渡到电荷分离共振状态，β 变为负值，最终在成为两性离子时达到负极大值。根据 BLA 与 β 值的关系，可以预测分子的 $\mu\beta$ 值。一些具有很大的 $\mu\beta$ 值的分子已经设计并合成，例如，图 13.6 中的分子 $\mu\beta$ 值达 1×10^{-44} esu（esu 为静电单位）。

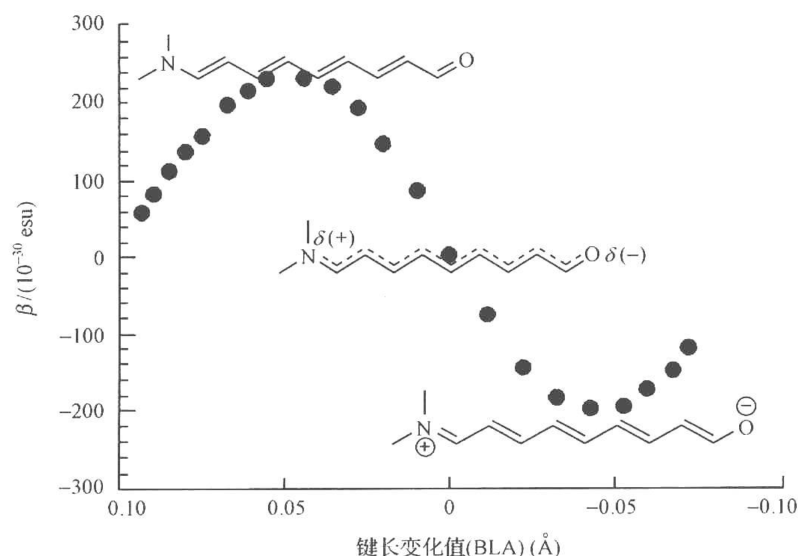


图 13.5　分子的二阶非线性极化率 β 值与键长变化 BLA 值的关系图[15]

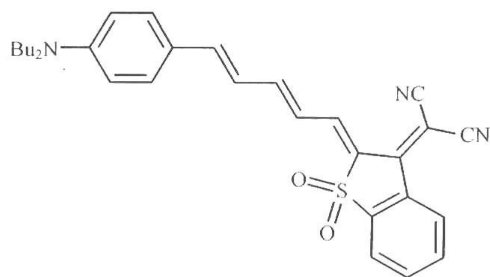


图 13.6 根据 BLA 值与 β 值得关系设计出来的具有很大的 $\mu\beta$ 值的分子结构图

表 13.2 典型二阶有机非线性光学分子结构单元列表[17]

π-共轭体系结构	电子给体结构	电子受体结构
苯环[12]	氨基[12,17]	硝基[12,18,19]
	$-NH_2$	$-NO_2$
二苯乙烯[26]	二烷基氨基[20~35]	3-二氰基甲叉基-2,3-二氢-2-甲叉基-1,1-二氧化苯并噻吩[29,30]
	$-N(C_nH_{2n+1})_2$	
氮杂二苯乙烯[22,36]	二苯基氨基[36,37]	二氰基乙烯基[20,34]
二苯乙炔[38]	甲氧基	三氰基乙烯基[22,32,36,39,40]
	$-OCH_3$	
苯环噻吩结构[21,25,29,37]	二硫缩醛[39,40]	氰基[31]
		$-CN$
噻吩结构[39]	久洛尼定基[35,41,42]	N,N'-二乙基硫代巴比妥酸[35,41]
多烯结构[35]		3-苯基-5-异噁唑酮[42]
类胡萝卜素结构[41,42]		吡啶鎓盐[43~45]

总之，设计具有较大二阶极化率β的分子，可以采用以下几种方法：

(1) 增大共轭体系。这种方法会由于吸收波长红移带来稳定性及溶解性下降。

(2) 设计具有拓扑结构的分子。拓扑结构指的是一端芳香性的失去可以由另一端芳香性的获得来补偿，使用这种策略可以大大提高化合物分子的二阶极化率β值。

(3) 引入杂环。用较小芳香稳定能的芳香杂环如噻吩、噻唑或呋喃等取代苯环，可以有效地减小键长变化幅度，从而提高二阶极化率β值，同时这样的分子常具有较好的稳定性。

典型的二阶有机非线性光学分子的结构单元总结如表13.2。

3. 三阶非线性光学响应分子[46]

虽然人们已经开展了大量三阶非线性光学性质的研究工作，但是，相对于二阶非线性材料的性质结构关系来说，目前对三阶非线性光学性质与分子的结构关系仍然不是十分清楚。在过去的几十年中，大量的实验研究结果已经确立了一些重要的发展趋势。

首先研究的是烷烃的三阶非线性光学性质，后来延伸到其他的饱和体系[47~50]。在三阶有机非线性光学材料的研究工作中，研究工作者很快就意识到采用π-电子共轭体系可以明显增强微观二阶超极化率γ和宏观的三阶非线性光学响应系数$\chi^{(3)}$。因此，大量的研究工作集中在对共轭有机化合物的γ和$\chi^{(3)}$的优化上，这些材料包括聚乙炔(PA)及其聚烯类[51, 52]、聚二乙炔(PDA)[53, 54]以及聚噻吩(PTh)[55, 56]等共轭高分子。

通过从理论上和实验上对大量特定有机体系的γ值与共轭长度关系的研究，人们已经证实γ值与共轭长度(重复单元数)N之间存在着指数次幂关系：$\gamma \propto N^n$。理论上预测，n值通常为3～5.4[57~64]；实验结果表明，n值通常取决于取代基以及结构的变化。例如，用电场诱导的三次谐波产生法测量一系列多烯衍生物的γ值随n变化的关系是$n=3.6$；而用三能级模型对同样系列进行外推，得到的零频率$\gamma^{(0)}$值随n变化的关系是$n=3.2$[65]。另外，没有官能团的聚乙炔表现出的$n\approx2.5$，并且γ值在双键个数$N=120$时达到饱和值，这个N值远远大于理论预测的数值[66]。取代的聚乙炔一般的次幂关系为$n=2.3\sim4.6$，偶尔也依赖于取代基以及共轭骨架电子特性和三阶非线性特性之间的关系。

早期用三次谐波对寡聚噻吩薄膜研究发现$\chi^{(3)}$值随寡聚体的长度稳步增加，说明分子的空间构型也有明显的影响[67]。通过四波混频(DFWM)实验研究聚噻吩寡聚单体得到的次幂关系是$n=4$，然而后来用三次谐波产生法测到的$n=2.8$。Thienpont等[68]报道了烷基取代的寡聚噻吩的γ值在七聚体时出现饱和，但是Cheng等认为这种饱和是因为振动效应造成的[69]。

对于聚噻吩的宏观非线性光学响应$\chi^{(3)}$值，烷基取代聚噻吩薄膜的三次谐波测量结果证实了$\chi^{(3)}$值的饱和，并预测无取代基完全共轭的聚噻吩聚合物的$\chi^{(3)}$值上限为$\chi^{(3)}=1\times10^{-10}$ esu，认为提高取代的聚噻吩的$\chi^{(3)}$值将更有利于提高三阶非线性特性[70, 71]。在两个噻吩之间插入乙炔单元得到聚(3-乙基噻吩乙炔)，对应的$n=2.4$，这个体系的γ饱和值出现在十聚体(约合30个双键和三键)。直接比较用噻吩或苯环作为芳基的聚芳基乙炔表明，体系中因为炔(电子受体)与芳基(电子给体)之间存在着电荷转移相互作用，导致π电子离域程度增加，从而造成$\chi^{(3)}$值有明显的增强。

Zhao等用四波混频法考察一系列与聚噻吩寡聚物具有相同有效共轭长度的寡聚苯，

γ饱和值出现在相对比较短的共轭长度[72]。同时该工作还系统地研究了功能化的α-三聚噻吩衍生物的效应，结果表明：①用吡咯或苯环取代中心的噻吩将造成γ值的降低；②两端的α位用碘取代可以提高γ值；③在三聚噻吩的两端单硝基或双硝基取代可以大大提高γ值。

他们也用四波混频法测量了一系列由苯并噻吩、苯并咪唑及苯并噁唑核心组建的一系列模型化合物的三阶非线性特性，其结构与活性关系如下[73, 74]：①二阶超极化率γ随着类一维分子的共轭长度增长而迅速增加；②在π电子体系中引入杂原子有利于γ值的增加；③含硫芳香杂环共轭单元的参与可增强分子非线性响应；④芳香环上被给电子性的烷氧基取代也可以提高分子非线性响应；⑤在二维体系中π电子的离域在提高γ的同时并不降低光学透明度。

总的来说，有机分子的三阶非线性效应的受如下因素的影响：

(1) 离域π电子共轭体系。由于π电子的离域性，π电子可以在整个分子的很大范围内像自由电子一样运动，实验和理论的研究都证实具有离域π电子共轭体系的分子比共价键束缚的分子具有大得多的三阶非线性。

(2) 共轭链的长度。线性的共轭链分子的三阶非线性极化率均随着共轭链长度的增加而增加，部分的化合物当共轭链增长到一定程度后会出现饱和值。从线性的结构变成环状结构，随着维数的增加三阶极化率降低。

(3) 分子内电荷转移。在分子中存在给电子和拉电子基团，从而在两者之间形成可能的电荷转移，这种效应增加了分子的跃迁偶极距，从而提高了分子的三阶非线性响应。

(4) 取代基的影响。取代基可以改变分子内电荷转移程度。

13.2.2 有机二阶非线性光学材料

1. 有机晶体材料

分子在晶体中的取向排列直接影响晶体材料的非线性光学响应，具有非线性光学效应的分子只有在晶体中呈非中心对称排列时才能使晶体具有二阶非线性光学活性。由于非线性光学分子通常具有极性，分子因静电相互作用而易形成如图 13.7(a)所示的头尾反向排列，这样的排列方式通常导致有机晶体的二阶非线性响应等于零，不呈现二阶非线性光学活性。与中性分子相比较，由有机正离子与负离子组合成的有机盐分子具有晶体结构控制的优势。通常采用具有巨大分子二阶非线性响应的阳离子分子作为非线性响应源，利用不同结构的负离子分子对正离子分子在有机盐晶体中的排列进行调控，使其形成如图 13.7(b)中所示的头尾平行排列，此时分子的非线性效应可得到最大限度的积累，其晶体材料通常表现出巨大的非线性特性。进一步如图 13.7(c)中所示在负离子分子中进一步引入手性中心，可以利用手性驱动效应高效率获得到非中心对称的晶体。

已经研究过的有机非线性光学晶体遍及有机盐类、酰胺类、苯衍生物类、烯炔类、吡啶类和酮类等。这里主要就目前发展势头迅猛的有机离子盐晶体材料进行简要的介绍，所总结的有机离子盐类只包括不含金属离子的有机盐。跟有机中性分子晶体材料相比，有机离子型晶体材料具有较高熔点、较好的光热稳定性。目前，出现的非线性有机离子型晶体主要氨基酸类和类苯乙烯盐类。其中氨基酸类主要有 L-吡咯啉酮-2-羧酸（L-

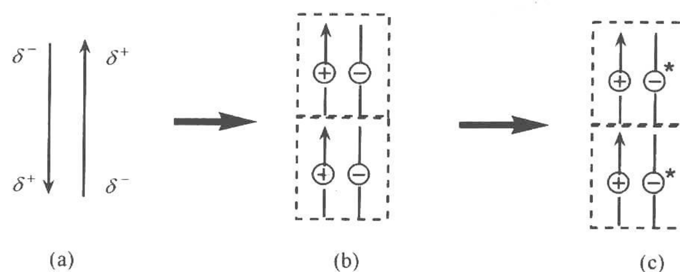


图 13.7　晶体中分子的排列

(a) 中性分子首尾反向排列；(b)有机离子盐分子的首尾相接平行排列；

(c)含有手性中心的离子盐分子的平行排列

PCA)[75]、L-组氨酸四氟硼酸盐(HFB)[76]以及我国山东大学晶体材料国家重点实验室的许东等报道的 LAP(3.5 倍 KDP)，北京工业大学的常新安等报道的丝氨酸晶体，这些晶体的非线性光学特性与无机非线性晶体接近(图 13.8)。

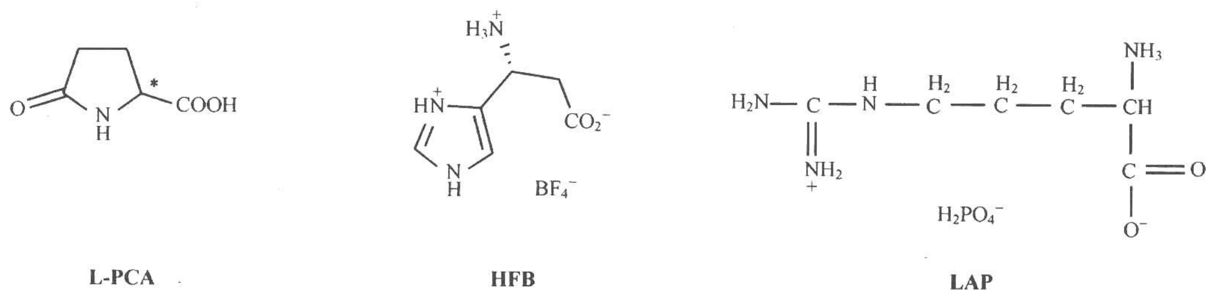


图 13.8　常见氨基酸晶体的分子结构

目前发展最为迅速的有机离子型晶体是 4-[2-(4-二甲胺基苯)乙烯基]-*N*-甲基吡啶鎓甲苯磺酸盐(DAST)及其类似物。是由日本东北大学中西八郎教授[77]发现的并由美国 Marder[78]报道的首例具有良好非线性光学特性的有机离子型晶体。DAST 的熔点为 259℃，具有优良的热稳定性、巨大的非线性光学特性(在 1907nm 处 $d_{11}=210\text{pm/V}$)和较小的介电常数($\varepsilon=6.4$)，DAST 的性能指数(FOM)达到 300pm/V 以上，远远大于无机晶体。该类晶体由于具有巨大的非线性效应而备受研究者的关注，中西八郎教授首先对 DAST 阳离子及其类似物的分子非线性光学特性进行了评价[79~81]，类似物结构见图 13.9，其活性数据总结在表 13.3 中。结果表明 4-[2-(4-二甲胺基苯)乙烯基]-*N*-甲基吡啶鎓阳离子的二阶非线性系数最大，实验测得的 $\beta_0=370\times10^{-30}$ esu。

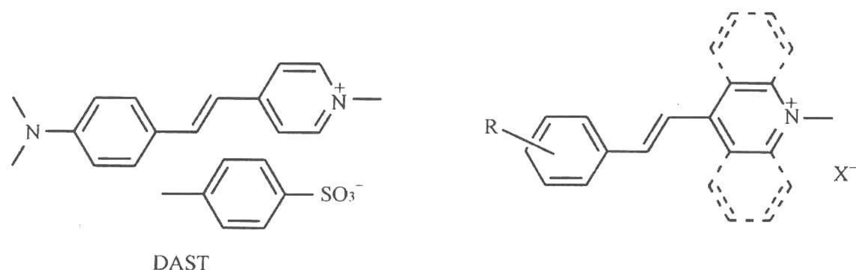


图 13.9　DAST 及其衍生物的结构

表 13.3　DAST 阳离子及其类似物的非线性特性[79,80]

结构	$\Delta\mu$ (Debye)	μ_{eg} (Debye)	$\omega_{eg,expt}$ (eV)	$\beta_{0,calc}$ ($\times10^{-30}$esu)	$\beta_{0,expt}$ ($\times10^{-30}$esu)
NC—	−9.89	11.58	3.70	83	60
Br—	−11.23	10.83	3.56	92	160
Cl—	−13.64	10.90	3.58	124	150
H—	−9.01	11.68	3.57	75	100
H_3C—	−9.98	12.06	3.43	100	130
HO—	−10.19	12.50	3.17	119	160
H_3CO—	−10.89	12.60	3.25	134	150
Me_2N—	−14.22	13.93	2.62	241	370

近年来 Günter 等通过改变 DAST 的甲基苯磺酸阴离子考察了不同阴离子对 SHG 活性的影响[82~87]，所研究的阴离子结构见图 13.10，SHG 活性测试结果总结在表 13.4 中。研究结果表明，当甲基苯磺酸阴离子被 β-萘磺酸阴离子替代后，所得晶体的粉末 SHG 活性是 DAST 的 1.5 倍。Coe[88] 以及 Marder 等[89] 也对 DAST 衍生物晶体进行了

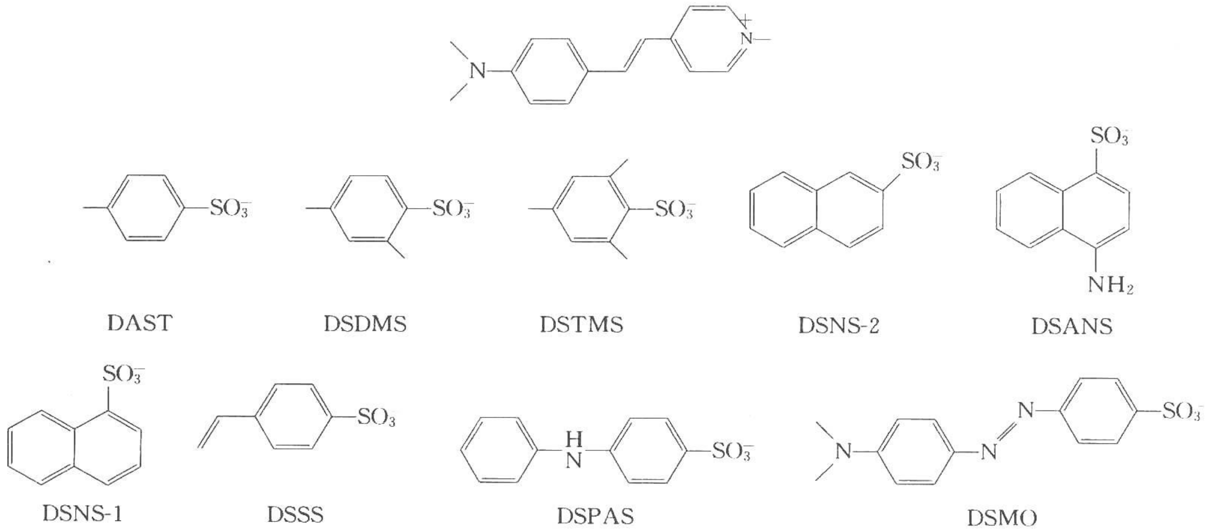


图 13.10　Günter 研究小组报道的 DAST 及其类似物的结构[82]

研究，分别从阴离子部分和阳离子部分中给电子基团、拉电子基团等对晶体结构的控制进行了详细的讨论。Guloy 等采用无机配位离子调控 4-[2-(4-二甲胺基苯)乙烯基]-*N*-甲基吡啶鎓阳离子的排列，其粉末的二次谐波产生的强度是磷酸钽钾晶体的 15 倍[90]。我国南京大学配位化学国家重点实验室的游效增院士研究小组用杂多酸阴离子控制了 DAST 阳离子在晶体结构中的排列，并得到较大的二阶非线性效应，所得晶体粉末的 SHG 活性是无机 KDP 晶体的 1.2 倍[91]。

表 13.4 Gunter 研究小组报道的 DAST 及其类似物的 SHG 活性[82]

化合物	熔点/℃	粉末 SHG*	化合物	熔点/℃	粉末 SHG*	化合物	熔点/℃	粉末 SHG*
DAST	257	1.0	DSNS-1	>300	0.7	DSSS	266	1.0
DSDMS	267	0.7	DSNS-2	>300	1.5	DSPAS	241	0.1
DSTMS	258	1.0	DSANS	263	0	DSMO	269	0

* 以 1907 nm 处 DAST 晶体粉末的 SHG 活性为基准。

此外，Lacroix 等[92,93]从相位匹配入手，设计合成了具有较好相位匹配的$(ephem)^+BF_4^-$ 盐；以及用带手性中心的含氮杂环或戊并芳庚环(azulene)代替 *N*,*N*-二甲基作为给电子基、用 N ═N 双键代替 C ═C 双键，其分子结构如图 13.11 所示，AAN-TsO 与 AAP-TsO 的二阶非线性系数 β_0 分别为 80×10^{-30}、67×10^{-30} esu。Bosshard 等[94]还研究了部花菁衍生物与取代苯酚、取代苯胺形成的共晶，亦可得到较大的一阶超极化率。

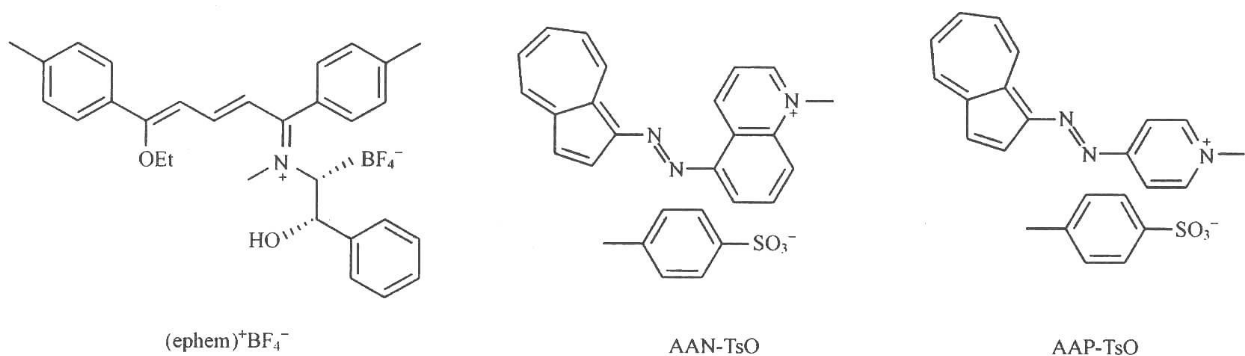


图 13.11 其他的有机离子盐晶体材料的分子结构

2. 有机高分子材料

有机聚合物高分子骨架作为有机二阶非线性光学分子的载体，通过电场极化，在聚合物玻璃化温度时使聚合物中所含的有机二阶非线性光学分子或基团取向，然后降至室温使已取向分子冻结下来，材料的宏观二阶非线性光学性质与有机生色团的 β 值、含量和取向程度有关。极化聚合物可克服有机分子晶体、分子玻璃以及小分子 LB 膜的不足，更利于基于电光效应的光开关器件设计和加工。

因为结合了共轭 π 体系的非线性光学特性和高分子材料的光学与结构特性，有机高分子非线性材料已经成为一类重要的非线性光学材料，非线性光学分子与高分子的结合相对简单容易，而且可以通过不同的方式实现。其中最简单的方法是将具有光学活性的二阶非线性分子混合到高分子介质中去形成主客体结构；另一种方法就是将活性分子通

过共价键连接在高分子骨架的侧链上、主链上或是交联到两个高分子链中。有机高分子非线性光学材料的结构可以分为主客体型、侧链型、主链型和交联型 4 种情况，如图 13.12 所示。

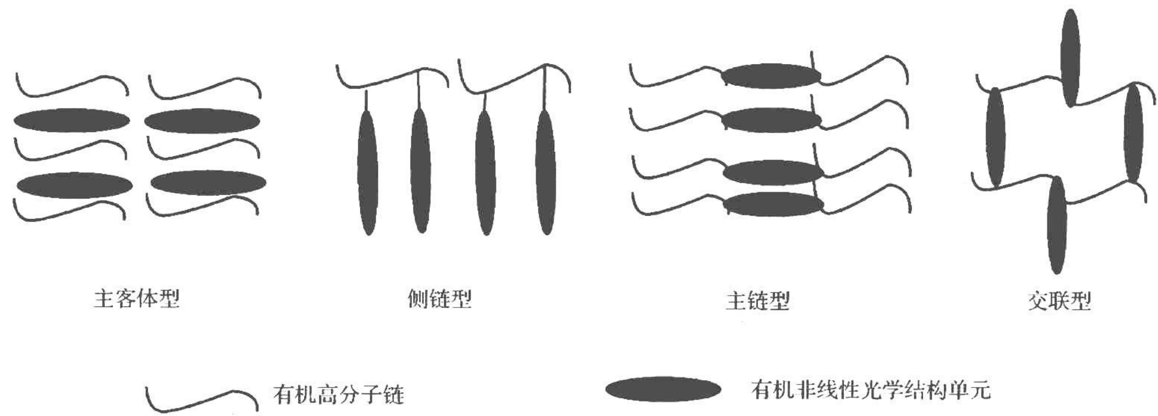


图 13.12 有机高分子非线性材料的类型示意图

主客体型是最早研究的一类极化聚合物，是将二阶非线性光学活性有机分子作为客体掺入到聚合物主体中，这类材料的最大特点是制备简单。常见的主客体型有机高分子二阶非线性材料见表 13.5，其结构式如图 13.13 所示。从目前的研究结果来看，该类型有机高分子非线性材料还需要进一步进行研究，主要的内容包括：①提高主客体相容性，从而提高客体分子的含量，或设计合成 β 值更大、吸收波长符合条件的有机分子保证较大的宏观二阶非线性光学系数；②选择成膜性、透明性良好、光学损耗低、玻璃化温度 T_g 高的聚合物。当有机生色分子尺寸较大时，提高 T_g 可改善极化取向的弛豫问题。目前许多高 β 值的有机分子热稳定性不能满足高 T_g 聚合物固化和极化温度要求，易分解或升华，同时其增塑作用降低玻璃化温度，需要设计和合成耐高温的有机生色分子。

表 13.5 主客体型有机高分子二阶非线性材料体系

有机高分子主体	非线性分子客体	非线性系数 d_{ij} /(pm · V^{-1})	波长/nm	参考文献
LCP	DANS	$d_{33}=0.63$	1064	95
PMMA	DANS	$d_{33}=0.84$	1064	96
PMMA	DR1	$d_{33}=2.5$	1580	97
PMMA	DR1	$d_{33}=8.4$	1064	98
PMMA	DCV	$d_{33}=31$	1580	99
		$d_{31}=11$		
PMMA	DCV	$d_{33}=42$	1360	100
PMMA	TCV	$d_{33}=84$	1630	100
Poly(VDF/TrFE)		$d_{33}=2.6$	1064	101
PVP	p-NMDA	$d_{33}=2.4$	1064	102

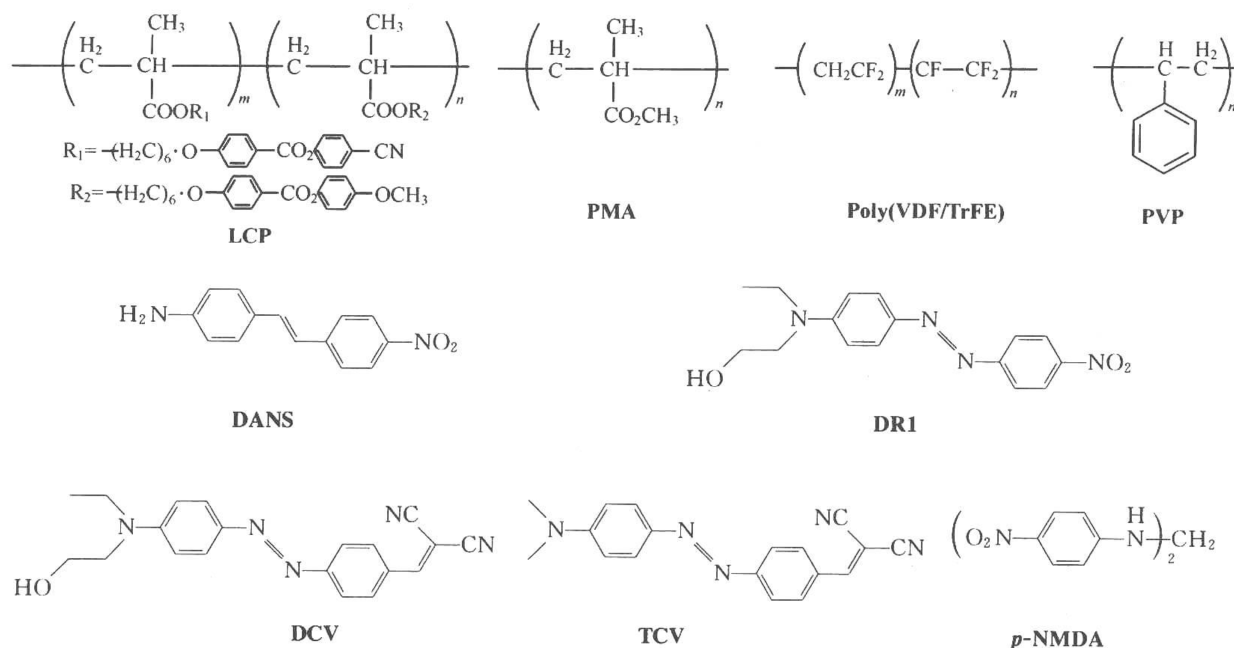


图 13.13　常用于主客体型体系中的聚合物与非线性分子的结构式

侧链型有机高分子非线性材料是将有机生色基团作为侧链通过共价键连接在聚合物主链上，这种类型的高分子可提高体系的稳定性，生色基的浓度高，不发生结晶及相分离现象，不形成浓度梯度，极化取向弛豫很慢；同时，玻璃化温度 T_g 比相同浓度的主客体型掺杂体系高。通常使用的聚合物骨架有聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚酯、能形成氢键网络的聚对羟基苯乙烯、苯乙烯雨烯酸酯共聚物、高 T_g 热塑性聚苯醚等。甲基丙烯酸甲酯与二氰乙烯基二偶氟苯类的甲基丙烯酸醋共聚，生色基团数密度 $N = 4\times10^{-20}$ cm^{-1}，显示较大的非线性特性，在波长为 1.7 μm 时其 d_z 值达到 150pm·V^{-1}[103]。常见的侧链型有机高分子二阶非线性材料的结构如图 13.14 所示，它们的非线性系数见表 13.6。

表 13.6　典型侧链型有机高分子非线性材料的二阶非线性系数

侧链型高分子	非线性基团	非线性系数 d_{ij}/(pm·V^{-1})	参考文献
Poly(St-co-MA-AB)	AB	$d_{33}=41$	104
		$d_{31}=11$	
Poly(St-co-MA-CM)	CM	$d_{33}=4.8$	104
		$d_{11}=1.4$	
Poly(MMA-co-MMA-DR1)	DR1	$d_{33}=57$	105
PPNA	*p*-NA	$d_{33}=31$	106
		$d_{31}=5.1$	
Poly(MMA-NA)	*p*-NA	$d_{33}=30$	107
		$d_{31}=11$	
Poly(St-NA)	*p*-NA	$d_{33}=22$	108
		$d_{31}=7$	

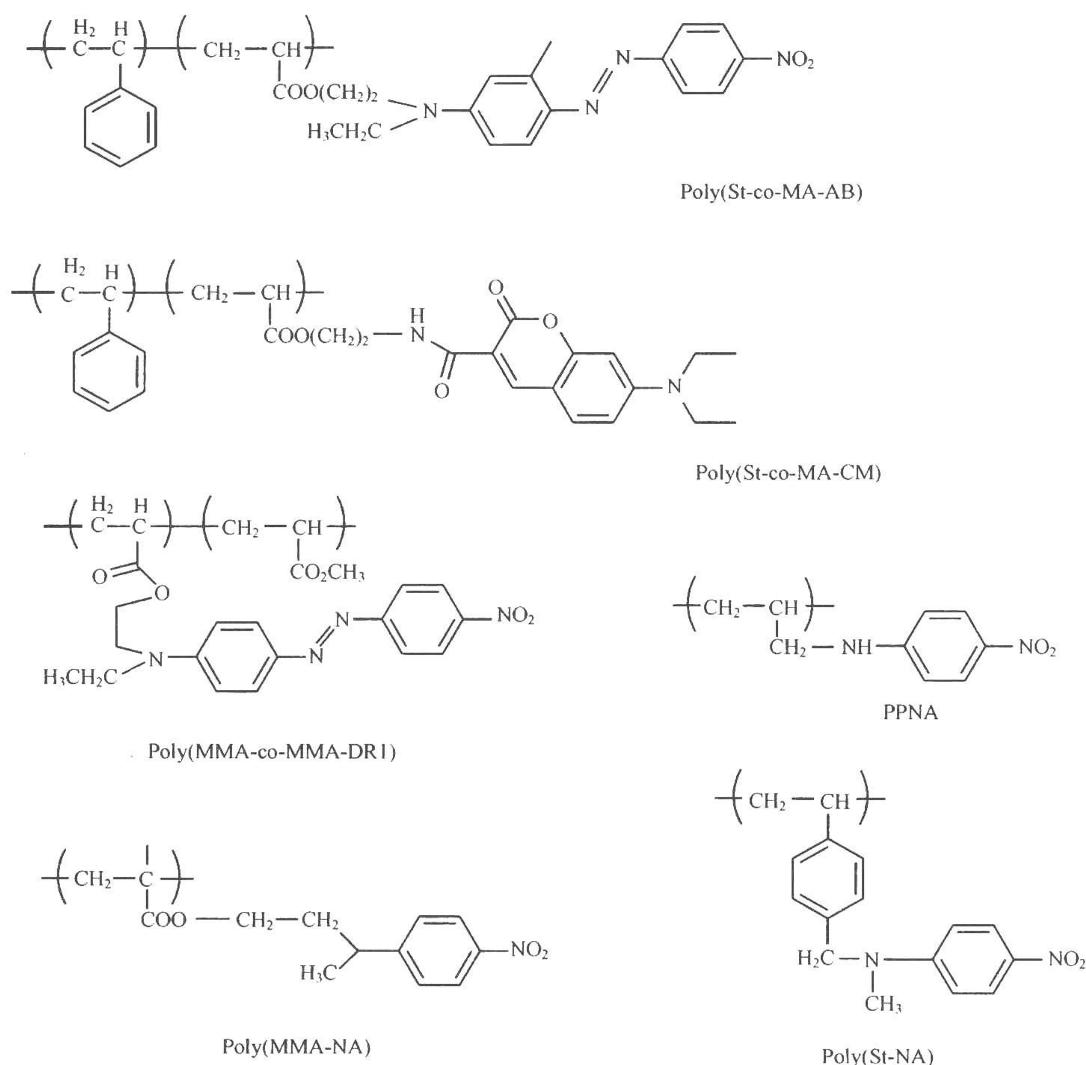


图 13.14 典型的侧链型有机高分子非线性材料的结构

主链型有机高分子二阶非线性材料是有机二阶非线性小分子通过与高分子的主链键连在聚合物骨架上，其取向弛豫的发生需要大于高分子链运动的能量，因而比侧链键连聚合物稳定得多，同时机械力学性能也得到了改善。但是，极化取向也同样需要较大的能量，故比侧链键连聚合物体系难于进行电场取向极化。人们对"横接式"(头-尾相连)、"竖接式"(生色团与主链垂直)及"U 形"结构聚合物体系进行了研究。如图 13.15 中"横接式"聚合物 MC-2 在 1064nm 处的 $d_{33}=10\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$[109]，"竖接式"聚合物 MC-1 在 1064nm 处的 $d_{33}=40\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$[110]。"竖接式"聚合物体系比"横接式"更易于极化，较长的棒状生色团旋转时需更大的空间，故极化取向后，弛豫时间更长，极化取向弛豫比其他生色团的体系慢。大多数主链键连聚合物体系的非线性光学系数都比侧链键连聚合物体系低，需要进一步解决如何提高极化效率与稳定性的问题。

通过交联可抑制聚合物的弛豫，从而可能提高极化取向的稳定性。例如，图 13.16 中交联体系 CL-1 的 T_g 达 110℃，在 1064nm 处的 $d_{33}=42\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$[111]；交联体系 CL-2 在 1064nm 处的 $d_{33}=72\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$[112]。交联过程一般在极化过程中或极化后完成。

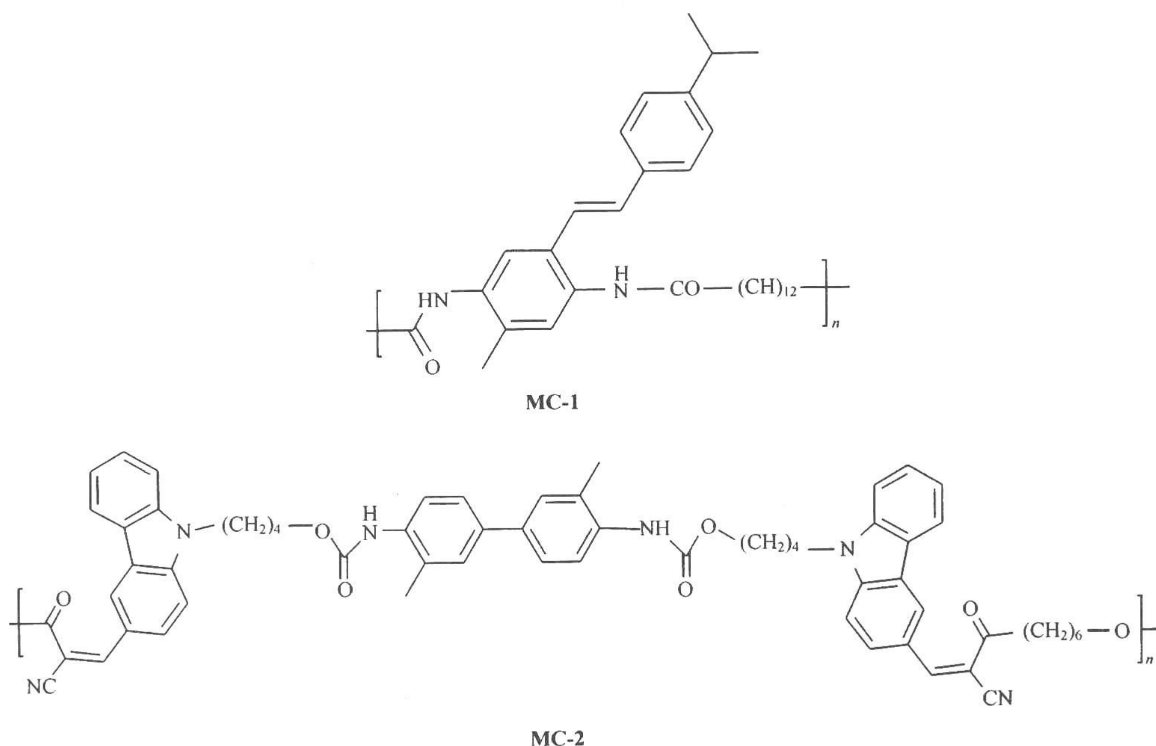


图 13.15 主链型聚合物

交联体系常常会遇到溶解性低、光学损耗大、开裂、黏结性差、变脆和机械强度下降等问题，加之非线性光学系数还有待进一步提高。由于离应用仍有很大距离，这里就不详述。

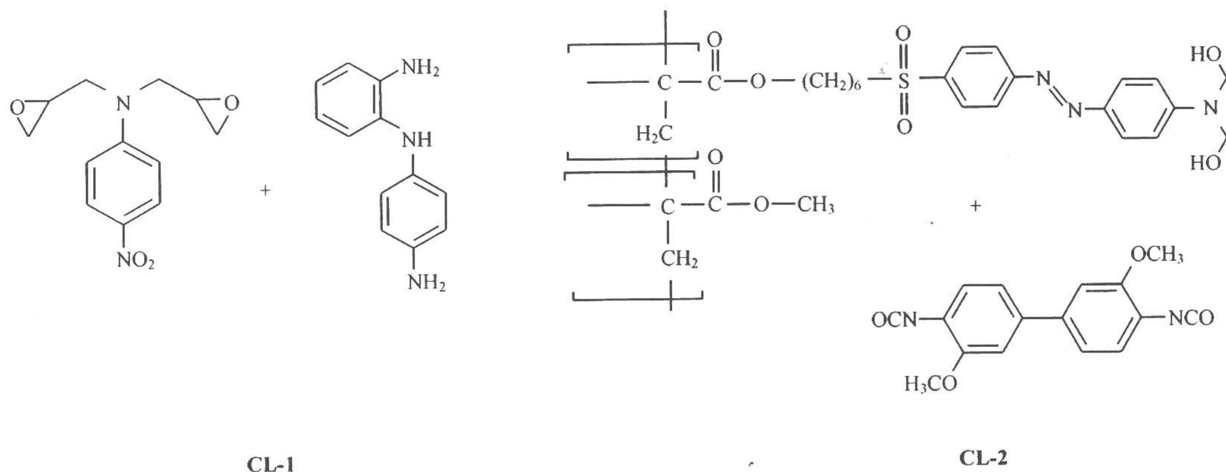


图 13.16 交联型聚合物

从上述各种材料可以看出，这几种类型的有机聚合物非线性材料互有优缺点，见表 13.7。相比之下，侧链型有机高分子非线性材料是最有可能得到应用的有机高分子材料。

表 13.7 几种不同类型的有机高分子非线性光学材料的优缺点[113]

高分子类型	优点	缺点
主客型	非线性光学分子客体与高分子主体的选择上不受限制 容易进行薄膜处理 量产很便宜	因为取向弛豫存在非线性光学特性衰减 因非线性分子在高分子中的溶解度有限而造成低的非线性光学活性 非均相造成散射损耗 当提高温度时出现非线性分子的升华
侧链型	非线性光学分子的浓度高 通过化学修饰保留了非线性光学特性 提高了取向稳定性 散射损耗低	
主链型	非线性光学分子的浓度高 通过化学修饰保留了非线性光学特性 提高了取向稳定性 散射损耗低	分子很难具有与外加电场相同的取向 溶解性低
交联型	通过化学修饰保留了非线性光学特性 取向稳定性高	散射损耗增加 溶解性差

13.2.3 有机三阶非线性光学材料

有机三阶非线线性光学材料主要集中在有机小分子材料和有机高分子材料，有机小分子材料主要指的是在紫外可见区有吸收的一些具有 π 共轭体系小分子；有机高分子材料具有长的 π 共轭链且容易加工成型，具有较高的可能实际应用价值。除此之外，还有一类新兴的有机纳米材料。下面就简要对各类材料进行介绍。

1. 有机小分子材料[46, 114]

在前面的分子结构与非线性特性中，提到分子的 π 电子共轭程度与长度决定了分子的三阶非线性效应。最常见的三阶有机小分子材料主要指得是具有 π 电子的共轭有机小分子化合物。根据分子结构的特点可以分为以下几类。

(1) 苯环及稠环衍生物：通过引入大量的给电子和(或)拉电子基团对苯衍生物、二苯乙烯以及相关的芳香结构进行系统的修饰可以提高 γ 值。早在 20 世纪 70 年代，Oudar 及其合作者基于苯和二苯乙烯衍生物的四波混频实验结果已经得出 γ 值的趋势[13]。这些早期的研究表明：①顺式二苯乙烯的 γ 值比反式二苯乙烯要高两个数量级；② γ 值与取代基的中间态效应之间存在着很密切的相关性；③分子内电荷转移影响 γ 值。后来 Cheng 和合作者采用三次谐波的方法对大量的非对称取代的推拉 π 电子体系进行了全面的研究[35,38]，这些报道包括功能化的苯、二苯乙烯、苯乙烯、联苯、芴、二苯乙炔、多种苯乙烯基环、寡聚苯、α,ω-二苯基聚乙炔和其他相关的苯乙烯衍生物。大量的研究数据表明，可以把评价介于芳基单元、分子构想、芳香性以及键长变化值同电子离域效应、共轭长度以及多种电子受体/电子给体的电子偏置效应之间的共轭连接体作为优化 γ 值函数的一种趋势，其典型的特征是①普遍存在 γ 值对共轭长度的依赖；②缺电子苯和单取代二苯乙烯衍生物拥有大的 γ 值；③非线性系数 γ 和 β 同最长的吸收最大波长之间存在着强的相关性，进一步可以建立 γ 同这些一维发光团之间的联系。

(2) 共轭多烯衍生物：这类化合物在链端引入芳环或芳杂环基团可以明显提高材料的三次谐波产生效应，正如前面所说的延长共轭链长和增加共轭体系电荷密度可以提高三阶非线性效应。对天然的类胡萝卜素以及类似结构多烯的研究可以解释了它们三阶非线性光学特性的变化趋势。早期的研究表明，此类型的化合物的 γ 值随着共轭链的增长而增加[115,116]。Marder 等研究对称的双给电子或双拉电子和非对称的给体-受体推拉结构的衍生物(表 13.8)，结果表明多烯链的长度导致 γ 值的显著增加[117]，在长的推拉结构类胡萝卜素中，可观察到特别大的 γ 值($\gamma = 5.66\times10^{-32}$ esu)；在对称的两端为给电子基的类胡萝卜素体系中，γ 值是共轭链长度的函数 $\gamma\propto N^n$，随链长度迅速增加，其中 n 取决于两端电子特性和取代模式(也就是 D -A、D -D、A-A)。在整个研究过程中，没有观测到 γ 值的饱和现象[118]。

表 13.8　类胡萝卜素的结构与三阶非线性极化率[116]

化学结构式	最大吸收波长 /nm	三阶极化率 $\gamma_{max}/\times10^{-32}$ esu
	464	1
O	464	1.9
CN, CN	540	2.5
O, N, S, N, O	590	8.1
NC, CN, O	680	19
NC, CN, O=S=O	740	35

(3) 偶氮化合物：偶氮化合物具有较长的 π 电子共轭体系，较好的电子流动性，通过在两端芳环上分别引入拉电子基团和给电子基团可以使分子在电场作用下产生分子内电荷转移，增加电荷迁移性，电子激发态能量降低而显示出较高的三阶非线性光学特性。用简并四波混频法对一系列吡啶酮偶氮化合物的三阶非线极化率进行测量，结果表明推拉型吡啶酮偶氮化合物中类一维 π 电子共轭体系较长、电子迁移性强、易光致激发使基态到激发态的跃迁偶极距增大而显示出较高的分子三阶极化率，γ 值一般在 10^{-31} esu 量级[114]。

(4) Shiff 碱衍生物：亚胺与适当共轭体系相连形成的 Shiff 碱类化合物具有较强的三阶非线性光学效应，与偶氮苯和对苯乙烯结构类似，在单 Shiff 碱结构中引入给拉电子基团以及芳香族羟基、磺酸基团可以明显增强三次谐波产生。此外一些对称的双 Shiff 碱化合物也具有较强的三次谐波效应。

(5) 芳香杂环及其稠杂环衍生物：用四波混频法测量了一系列由苯并噻吩、苯并咪唑及苯并噁唑核心组建的一系列模型化合物的三阶非线性特性[74]，其结构与三阶非线性系数的关系见表 13.9。

表 13.9　芳香杂环及其稠杂环衍生物的三阶非线性系数

化合物	γ值 /10^{-36} esu	化合物	γ值 /10^{-36} esu
	16		26
	43		54
	1100	$N(CH_3)_2$	110
	190		88
	4700		210
	3400		1100
H_3CO, H_3CO, OCH_3, H_3CO, OCH_3, OCH_3	14 000	$OC_{10}H_{21}$, $OC_{10}H_{21}$, $C_{10}H_{21}O$, $C_{10}H_{21}O$	2500

(6) 卟啉以及酞菁等金属有机化合物：报道较多的金属有机化合物有二芳基茂铁、酞菁和卟啉，由于过渡金属的参与，有可能有更大的三阶非线性系数。一般认为，这类化合物的光学非线性来源于共轭离域 π 电子，但实际上在光激发下这类化合物中的光子过程是很复杂的，如伴随自由激子、孤子和极化子的多种物理过程都对三阶非线性有贡献。

2. 有机高分子材料[119]

常见的有机高分子三阶非线性材料大体上可以分为偶氮苯有机高分子、共轭型有机

高分子以及配位有机高分子。

（1）偶氮苯有机高分子材料：目前已报道的偶氮聚合物体系包括：①主客体掺杂体系，例如甲基橙掺杂聚甲基丙烯酸甲酯（MO/PMMA）；②含偶氮苯光学活性侧基的接枝共聚型体系；③含偶氮基团的小分子单体通过缩聚、加聚等反应生成聚合物的化学键合型聚合体系。带有偶氮苯光学活性侧基的聚合物，由于其在分子水平上是均相体系，因此具有较高的热稳定性和力学性能，而且可以通过优化偶氮基团的类型和用量来改善体系的三阶非线性光学性能[120]。将具有大电子共轭体系的聚酰胺酸与不同对取代基苯胺重氮盐通过接枝反应合成了新的侧链型聚酰胺酸，引入偶氮侧基后接枝聚合物的三阶非线性系数都有相应的提高，并且接枝率越大，$\chi^{(3)}$值也越大[121]。不同侧链取代基对聚合物三阶非线性系数的提高程度有所不同，能增加共轭体系电子云密度的基团也能提高其三阶非线性极化系数，但侧链取代基的引入并未从数量级上提高 $\chi^{(3)}$ 值。孙建平等将 4,4-二氨基三苯甲烷（DTM）单体与均苯四甲酸酐（PMDA）进行缩聚反应，再与对硝基苯基重氮氟硼酸盐进行重氮耦合反应，然后经酰亚胺化合成了侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺非线性光学材料，并通过简并四波混频方法测定侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺薄膜的 $\chi^{(3)}$ 值为 3.28×10^{-10} esu（4.58×10^{-18} m^2/W）[122]。

（2）共轭型有机高分子材料：1976 年，Sauteret 等[54]最先开始研究共轭有机高分子非线性光学材料，发现含有对甲苯磺酸取代基的聚二乙炔（PDAPTS）晶体具有很大的三阶非线性光学性能，用三次谐波方法在 1.89μm 处测量到的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 达 8.56×10^{-10} esu。至今为止，已经出现的三阶非线性共轭有机高分子包括聚二乙炔（PDA）[123]、聚苯胺（PANI）、聚噻吩、聚吡咯、聚乙炔、聚苯乙炔（PPV）、聚丙烯腈及其衍生物等（图 13.17）。

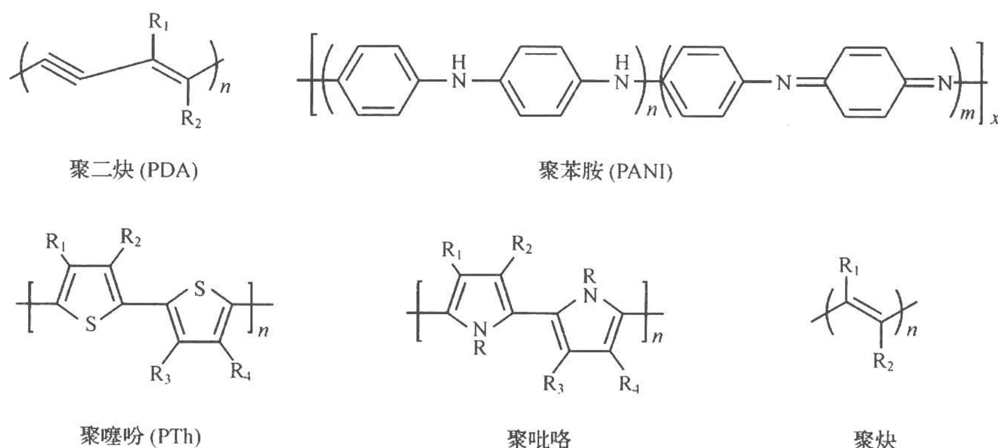


图 13.17　常见共轭型有机高分子材料的通式

聚二乙炔是唯一一类由二乙炔单晶通过固相聚合形成的单晶聚合物[123,124]。Suzuoki 等[125]用三次谐波方法测量了聚（10,12-二十五烷基-二炔酸）薄膜的三阶 NLO 极化率 $\chi^{(3)}$值约为 3×10^{-11} esu，目前 PDA 的 $\chi^{(3)}$ 值只在 $10^{-9}\sim10^{-11}$ esu 之间。Shimada 等[126]报道了将硫原子引入 PDA 主链，硫原子取代基起到电子给体作用，导致最大吸收光发生红移，降低了 PDA 的带隙，提高了 PDA 的三阶非线性光学性能。PDA 类衍生物具有较大的非共振三阶非线性光学特性和皮秒量级的响应时间，在超快全光开关、光波导等领域

具有广阔的应用前景，是迄今研究最广泛的共轭聚合物三阶非线性光学材料之一[127]。表 13.10 中列举了一些不同取代基的聚二乙炔的衍生物的三阶非线性系数。

表 13.10 各种聚二炔衍生物的 $\chi^{(3)}$ 值[128]

简称	取代基 R_1、R_2	$\chi^{(3)}$ 值(10^{-11}esu)
PTS	$-CH_2-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$	23 (λ = 1830nm) 9.1(λ = 1940nm) 4.0(λ = 2100nm)
TCDU	$-(CH_2)_4-O-C(=O)-NH-C_6H_5$	7.0(λ = 1890nm) 3.7(λ = 2620nm)
DCH	$-CH_2-$N-咔唑基	7.0
DFMP	2,5-二(CF_3)苯基	17 (λ= 1830nm) 8.5(λ= 1940nm) 4.5(λ= 2100nm)
BTFP	2,3,5,6-四氟-4-C_4H_9 苯基	77 (λ= 1830nm) 43 (λ= 1940nm) 18 (γ= 2100nm)
*m*BCMU	$-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-CH_2-C(=O)-O-C_4H_9$	2.7(m=3; λ = 1064nm) 6.0(m=4; λ= 1064nm)

另一类公认的导电高分子是聚苯胺，由于其独特的掺杂机制，可相互转换的不同电子态，优异的物理化学性能，良好的光、热稳定性，是最有希望在实际中应用的共轭高分子。Ando 等[129]系统研究了不同聚苯胺铸膜的三阶非线性极化率与入射波长及膜厚的关系，用三次谐波产生(THG)方法测得入射波长为 1.86μm 处聚苯胺中间氧化态($n = m = 0.5$)的 $\chi^{(3)}$ 达到最大值 9.0×10^{-11}esu，估算出 PANI 取向薄膜的 $\chi^{(3)}$ 超过 1.7×10^{-10} esu，结果表明，在同一波长下最薄的膜可获得最大的 $\chi^{(3)}$。Samoc 等[130]研究了聚苯胺的共轭结构与三阶非线性光学性能之间的关系，结果表明，离子盐形式的聚苯胺在 800nm 处有线性吸收和吸收饱和效应，具有强非线性效应。

聚噻吩及其衍生物也是一种研究得比较多的共轭聚合物非线性光学材料。理论研究表明，要得到大的三阶非线性极化率的材料，就必须合成具有高共轭程度、窄能隙、高分子极化程度的聚合物。研究表明，聚(3-烷基)噻吩苯甲烯衍生物具有良好溶解性、成膜性以及较小的能隙，同时取代基结构对 5 种聚(3-烷基)噻吩苯甲烯衍生物的三阶非线性光学性能有明显的影响[131,132]，侧链具有推拉电子结构的分子内极化材料具有较高的三阶非线性光学性能，极化程度越高，三阶非线性极化率越大。其次，取代基的类型和结构会影响主链大 π 电子的离域程度，而电子的离域程度对三阶非线性极化率具有重要贡献，离域程度越高，禁带宽度越小，则三阶非线性极化率越大，在链不太长时，γ 与链长的 2.69 次

方成正比。

(3) 配位聚合物：配位聚合物是通过金属离子与多官能团配位体合成的高分子化合物，显示了有趣的网络结构，有可能用作电导体、分子磁铁和抗菌剂等的新材料[133]。与传统的光学材料相比，在配位聚合物中由于存在大量的金属离子，致使体系中产生很多低电子能级，这就增加了电子迁移的概率，从而提高了体系的非线性光学效应。配位聚合物具有很强的三阶非线性光学吸收效应和折射效应[134]。Li 等[135]合成了多配体配位聚合物$[Cd(en)(NO_3)_2(4,4'\text{-bpy})]_n$，并研究了其三阶 NLO 性能，结果表明该配位聚合物有很强的自聚焦效应，超极化率值为 1.7×10^{-29} esu。Hou 等研究了金属离子对配位聚合物三阶非线性性能的影响[136]，如一维双螺旋的配位聚合物$[Co(NCS)_2(bpms)_2]_n$[bpms 为 1,2-(4-吡啶基甲基)二硫化物]的 DMF 溶液有很强的三阶非线性光学效应，在浓度为 $2.8\times10^{-3}\,g/cm^3$ 时，溶液的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 达 1.07×10^{-11} esu，接近 C_{60}、酞菁衍生物和无机簇的 $\chi^{(3)}$ 值；此外还报道由双官能团和线型的含氮配位体组成的$[Mn(N_3)_2(4,4'\text{-bpy})]_n$的 $\chi^{(3)}$ 值为 1.2×10^{-11} esu。除了配位体，金属离子也是配位聚合物中可设计的因素。Xiao 等[133]合成了以 Zn^{2+} 为中心离子的一维单螺旋链结构的配位聚合物$\{[Zn(Ac)_2(bbbm)](CH_3OH)_2\}_n$，显示出强的非线性折射效应，折射率 n_2 值高达 $1.38\times10^{-17}\,m^2\cdot W^{-1}$，已达到典型的三阶非线性光学材料如有机氧化物、半导体和原子簇化合物的水平。

总的来说，聚合物三阶非线性光学材料因分子可设计性高、机械强度大、化学稳定性好等优点而备受重视，合成具有优良光学性能、热稳定性和加工性能的新型有机高分子三阶非线性光学材料是当前十分活跃的研究领域[137]。

3. 有机纳米材料

在有机纳米材料的研究方面，日本中西八郎教授实验室报道了纳米晶的三阶非线性响应，所研究的纳晶的分子结构如图 13.18 所示，相应的非线性响应总结在表 13.11 中[138, 139]。在此基础上，我们实验室最近研究了具有大的二阶非线性响应的 DAST 纳晶的双光子行为，发现跟分子状态，DAST 纳晶的双光子吸收截面及双光子荧光发射效率具有一定的增强效应。

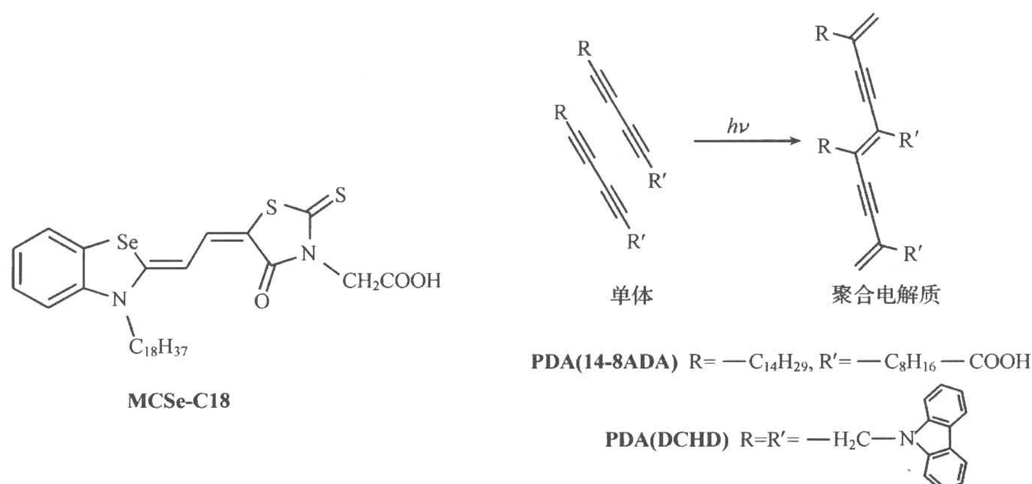


图 13.18 中西八郎教授等报道的纳晶分子结构图[138, 139]

表 13.11　上面几种化合物纳晶在水溶液中的分散浓度、晶体大小、透过率以及三阶非线性极化率 χ[138,139]

纳米晶	浓度 C /(mol・L^{-1})	晶体大小 /nm	813nm 处透过率 /%	1064nm 处透过率 /%	$\chi^{(3)}$ /esu	$\chi^{(3)}$/C /(esu・mol^{-1}・L)
MCSe-C18	2.0×10^{-4}	20	44	69	0.20×10^{-12}	1.0×10^{-9}
	6.2×10^{-4}	20	7.9	25	1.1×10^{-12}	1.8×10^{-9}
PDA(14-8ADA)	1.0×10^{-3}	300	43	>90	0.86×10^{-12}	0.86×10^{-9}
PDA(DCHD)	2.3×10^{-3}	70	1.6	17	1.4×10^{-12}	0.61×10^{-9}
	2.3×10^{-3}	100	1.6	17	2.2×10^{-12}	0.93×10^{-9}
	1.6×10^{-3}	150	0.03	16	1.6×10^{-12}	1.0×10^{-9}

13.2.4　有机高分子非线性光学材料应用

从目前的研究来看，有机高分子非线性光学材料的可能应用领域包括：光学频率转换器、短脉冲激光应用、电光调制器、电光制样、太赫兹产生器及热光开关等。但是，要实现实用化有机高分子非线性材料需要满足以下的要求：①较高的三阶非线性极化率，光学信息的处理要求材料的三阶非线性极化率达到 10^{-9} esu；②快速的光响应，全光信息处理要求材料的光学要求材料的光学非线性响应小于皮秒甚至达到飞秒量级；③良好的机械性能、物理化学和光化学稳定性，低光学损耗。这些都是作为光信息材料的基本要求。总而言之，有机高分子非线性光学材料的应用领域非常广泛，有希望用在化学传感器、光泵塑型激光、发光二极管和光电芯片等器件的制造上。

13.3　激光微纳米结构加工技术与应用

13.3.1　双光子过程

20 世纪 90 年代初，随着飞秒激光及较大的双光子吸收截面的有机分子出现，双光子过程在各研究领域都有了长足的发展，包括双光子上转换激光[140]、双光子三维光存储[141~145]、双光子光动力学疗法[145]、双光子荧光显微镜[146]以及双光子光聚合微加工[147~149]等。双光子吸收的概念早在 1931 年 Göppert-Mayor[150]便从理论上预测到，介质在强光激发下有发生“双光子吸收”的可能性，直到 1961 年，激光器出现不久，Kaiser 和 Garret[151]利用红宝石激光器为激发光源，首次观测到了 GaF_2:Eu^{2+} 晶体的双光子吸收所引起的荧光发射现象。

双光子吸收过程可以用图 13.19 双光子激发荧光为例来解释，图 13.19(a)为单光子激发荧光现象，当激发光的光子能量 $h\nu$ 等于物质基态与激发态之间的能量差时，基态电子吸收一个光子跃迁至激发态，经过一定时间的弛豫后返回基态，释放出荧光，这个现象即为单光子激发荧光。当使用光波长为图 13.19(a)中激发光波长两倍的光对相同物质进行激发时，由于所使用的光波的光子能量为其一半，无法通过通常的单光子过程使基态电子激发到激发态。只有在光子密度极高的情况下，基态的电子可以同时吸收两个光子，

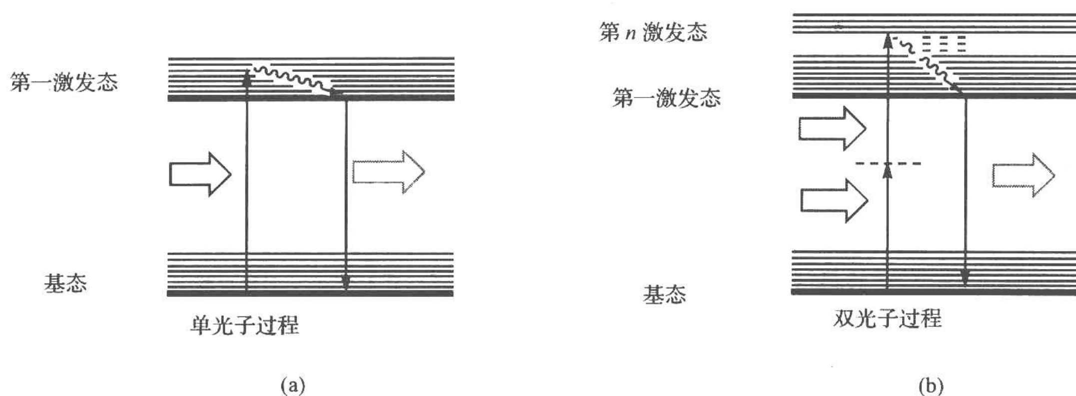


图 13.19　单光子激发荧光与双光子激发荧光示意图

使处于基态的电子跃迁至激发态。这种现象如图 13.19(b)所示，类似于在基态与激发态之间存在一个虚能态，通过两个光子的能量进行叠加从而使处于基态的电子达到激发态，这种现象被称为双光子吸收效应。双光子吸收概率可用式 13.10 表示[152]：

$$P = \sigma^{(2)} \frac{I^2}{h\nu} \tag{13-10}$$

式中，$\sigma^{(2)}$ 为材料的双光子吸收系数；I 为入射光强；h 为普朗克常量；ν 为激发光频率。由式(13-10)可知，双光子吸收概率正比于光强的平方。

13.3.2　激光微纳米加工的基本原理

在利用光聚合进行微加工时，通过单光子过程与双光子过程，激光与光敏材料的相互作用区域存在较大区别。如图 13.20 所示，当入射光经透镜聚焦到材料表面或内部时，由于单光子吸收过程中所使用的光子能量较高，光子所到之处均可以进行单光子吸收过程，而且单光子吸收效率正比于光强，其光与物质发生相互作用的最小区域受到光学衍射极限的限制。由于双光子过程中所使用光子的能量大大低于材料的吸收带隙，而材料的双光子吸收效率正比于入射光强的平方，属于三阶非线性光学效应，其发生双光子过程的作用区域不仅取决于材料的非线性光学特性大小，还取决于光与物质发生双光子过程时能量密度的高低大小，即发生双光子过程的阈值。在进行光聚合的过程中，其光聚合反应并

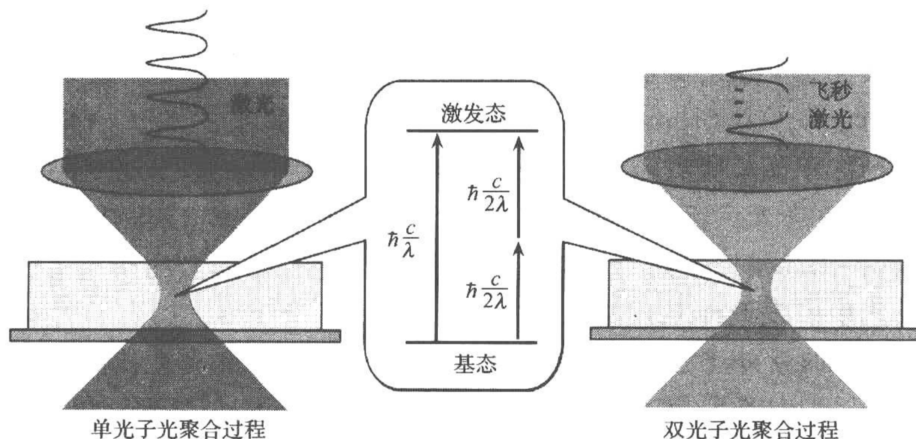


图 13.20　单光子聚合与双光子聚合示意图

不在光束通过的所有区域发生，而仅仅在达到一定阈值，可以使引发剂产生双光子吸收产生引发聚合反应活性种的区域进行。

根据材料的非线性光学特性大小，通过控制所使用的激光强度，可以使达到双光子聚合阈值的范围大大小于通过透镜聚焦而得到的光斑直径，所获得的双光子聚合区域可以远远小于光的衍射极限，在原理上甚至可以达到单分子尺度。因此，利用非线性光学效应的双光子过程以及产生此过程时光与物质相互作用的阈值效应，突破经典光学衍射极限的限制实现飞秒激光直写技术的纳米尺度加工是完全可行的。由于在进行双光子聚合时所采用的激光仅与材料产生双光子过程，仅仅发生在通过透镜聚焦后的光斑中心光强最大处，因此激光光束可以直达材料内部，在材料内部特定位置引发光聚合反应，通过对激光焦点进行控制，使其沿预先设计的轨迹进行扫描即可进行三维直写，实现三维图形的微加工。

13.3.3 双光子聚合加工材料

虽然使用飞秒脉冲激光可以使双光子吸收概率增大，但是，在物质与强激光的相互作用过程中还存在如等离子、自由电子和热电子雪崩等其他的物理过程。这些过程的发生将可能导致材料发生损伤，而很多材料的抗损伤阈值远小于发生双光子吸收的光强度，因此，改善材料本身的性质，降低其发生双光子吸收的阈值，限制其他可能对材料本身产生损伤的物理过程的发生也是对双光子吸收过程进行应用时所必须解决的问题。

典型的双光子光聚合材料主要包括树脂聚合物单体和光敏引发剂，并根据不同的需要适当的加入添加物。其中，树脂聚合物单体是光聚合材料的主体，双光子光聚合材料根据其聚合机制的不同，通常可以分为自由基聚合材料和阳离子聚合材料。

1. 自由基聚合材料

自由基聚合反应速率高，处理过程简单而且相应的光敏引发剂和单体非常易得，所以目前在进行双光子光聚合反应时所采用的材料大多是自由基聚合材料。对于双光子自由基聚合材料来说，首先是光敏引发剂通过双光子吸收过程激发到激发态，并经过均裂反应或将能量转移给助引发剂产生自由基，进而进行聚合反应。通常认为具有大的双光子吸收截面、高的自由基产生效率和高的引发速率等特征的光引发剂可以在较低激光能量下有效地推动双光子光聚合反应的进行。目前，最常用的双光子光聚合材料是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类树脂，已经出现了许多商品化品种，如日本合成橡胶有限公司推出的SCR500、Nopcocure800，Norland 产品 NOA72 和 Epoxy 科技的 EPO-TEK301 等。但是由于这些引发剂的双光子吸收截面通常为 10～100GM[153]，难以满足日益增长的快速加工要求，因此，自 1997 年大阪大学河田聪教授研究小组首次报道利用双光子聚合进行微结构加工以来，各国科学家开始对双光子聚合引发剂进行了大量的研究工作。目前研究发展的双光子光敏引发剂体系大体可以分为两大类：

(1) 采用原有的紫外光敏剂，通过光敏剂与引发剂的组合和配比来优化双光子光敏引发体系。Belfield[154]等用 H-NU470、5,7-二碘-3-正丁氧基-6-荧光酮(ITX)作为双光子聚合光敏剂，用 2,6-二异丙基-*N*,*N*-二甲基苯胺(DIDMA)作为引发剂。在 775nm 的激光波长下 H-NU470 或 ITX 吸收两个光子，然后与 DIDMA 发生电子转移反应，产生自由

基，引发甲基丙烯酸甲酯聚合；Li[155]等将3-苯并咪唑-7-N,N-二乙基胺香豆素与六氟磷酸二苯基碘鎓盐用于引发甲基丙烯酸甲酯聚合。在800nm的激光作用下，扫描速度为40μm/s时，仅用0.5mW的平均功率即可发生聚合。Campagnola[156]等发现氧杂蒽类光敏剂也可以作为双光子聚合光敏剂，如四碘四氯荧光素、藻红和四溴荧光素Y(Eosin Y)在引发剂三乙醇胺作用下可以引发丙烯酰胺聚合。

(2) 设计大的双光子吸收截面的引发剂。1998年，Prasad[157]小组报道的A-D-A和D-π-A(D为N,N-二苯基基团，π中心为芴、联苯或萘，有些分子用碳碳双键进行延长，A为吡啶)的分子；1999年，美国亚利桑那大学Marder[158]教授研究组(现佐治亚理工学院)通过改变双键的数目调整共轭链的长度，且对尾端取代基进行改变，合成了一系列的新型对称结构D-π-A-π-D、D-π-D-π-D的苯乙烯衍生物双光子聚合引发剂(图13.21)，这些分子的双光子吸收截面(δ_{TPA})达1250GM。将分子用于引发特种丙烯酸酯类单体，在800nm的飞秒激光作用下，引发阈值可以达到0.2mW。该研究结果提出延长共轭链长度来提高双光子吸收截面、二己胺基可以增加引发效率。之后所报道的大部分工作中，基本思路均按照Marder提出的分子设计原理，以高对称性共轭分子为基本结构，通过延长共轭体系长度、改变取代基推拉电子能力或采用树状分子形式连接多个基本分子单元来获得更大的双光子吸收截面。

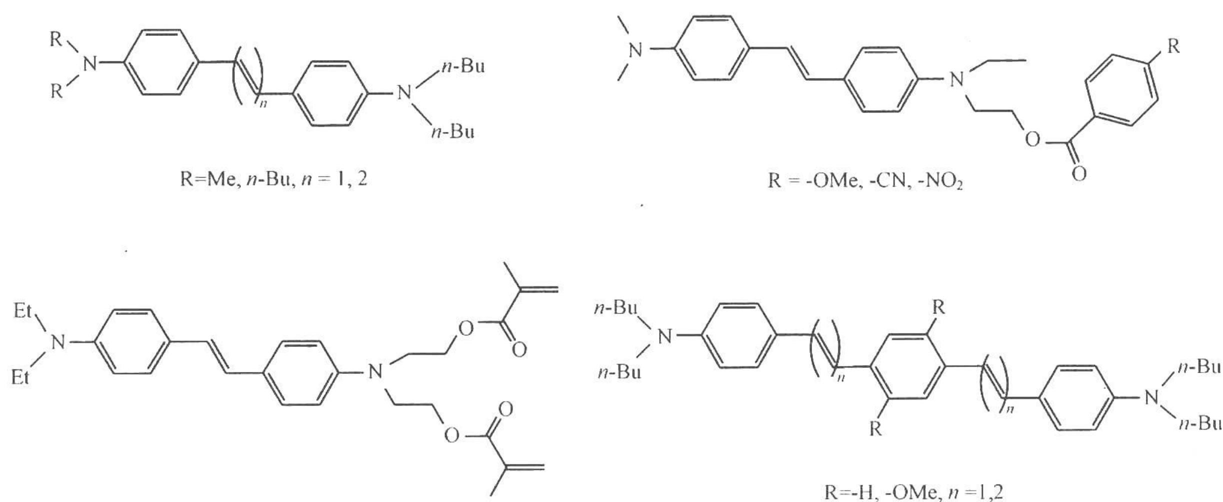


图13.21 Marder和Perry研究组报道的苯乙烯衍生物的双光子聚合引发剂

山东大学蒋明华[159~164]研究小组也报道了大量的关于双光子聚合引发剂合成及其引发性能的研究(图13.22)。合成的引发剂主要包括非中心对称和中心对称的苯乙烯类、吩噻嗪、咔唑类和三苯胺类衍生物，用来引发丙烯酸酯类单体的聚合。一般引发剂在树脂中的重量含量为3%～5%，最低的也在0.5%以上。

Lu[165]等采用一步法合成了D-π-A-π-D型系列双光子聚合引发剂(图13.23)。用于引发特种丙烯酸酯类单体(Sartomer SR9008和SR368)，交联剂为苯乙烯和丙烯氰的共聚物。在820nm的飞秒激光作用下，当扫描速度为290μm/s时，使用3mW的激光能量即可使树脂发生聚合。

Andraud[166]小组报道了联苯类和芴类衍生物双光子聚合引发剂，两类引发剂在532nm的纳秒激光照射下可有效地引发丙烯酸酯类单体聚合；此外还报道[167]了分子中心

R_1 = N, N-diphenyl, 碳化物

$R_2 = C_2H_5, CH_2(CH_2)_{17}CH_3$

$R_3 = OCH_3, O(CH_2)_{11}CH_3$

$R_4 = CH_3, C_4H_9$

$R_5 = C_2H_5$,

图 13.22　蒋明华研究小组报道的双光子聚合引发剂

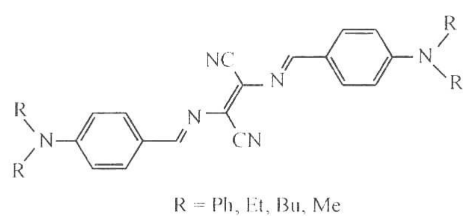


图 13.23　Lu 等报道的双光子聚合引发剂

为吸电子基酮、末端为给电子基二甲胺基、中间通过多个碳碳双键相连的双光子聚合引发

剂，在 1064nm 的纳秒脉冲激光作用下，曝光时间为 5ms，激光功率为 4.6mW 时可引发丙烯酸酯类单体聚合。吴飞鹏研究组[168]则以三苯胺为核心的合成了多枝状的香豆素衍生物作为双光子聚合引发剂(图 13.24)，增加了分子的维数，得到的分子在 810nm 处的 δ_{TPA}达 1117GM。在共引发剂 HABI 存在下，用 800nm 的飞秒激光，可引发丙烯酸酯类单体聚合。引发聚合的最小激光功率可达到 1mW，具有较高的引发活性。

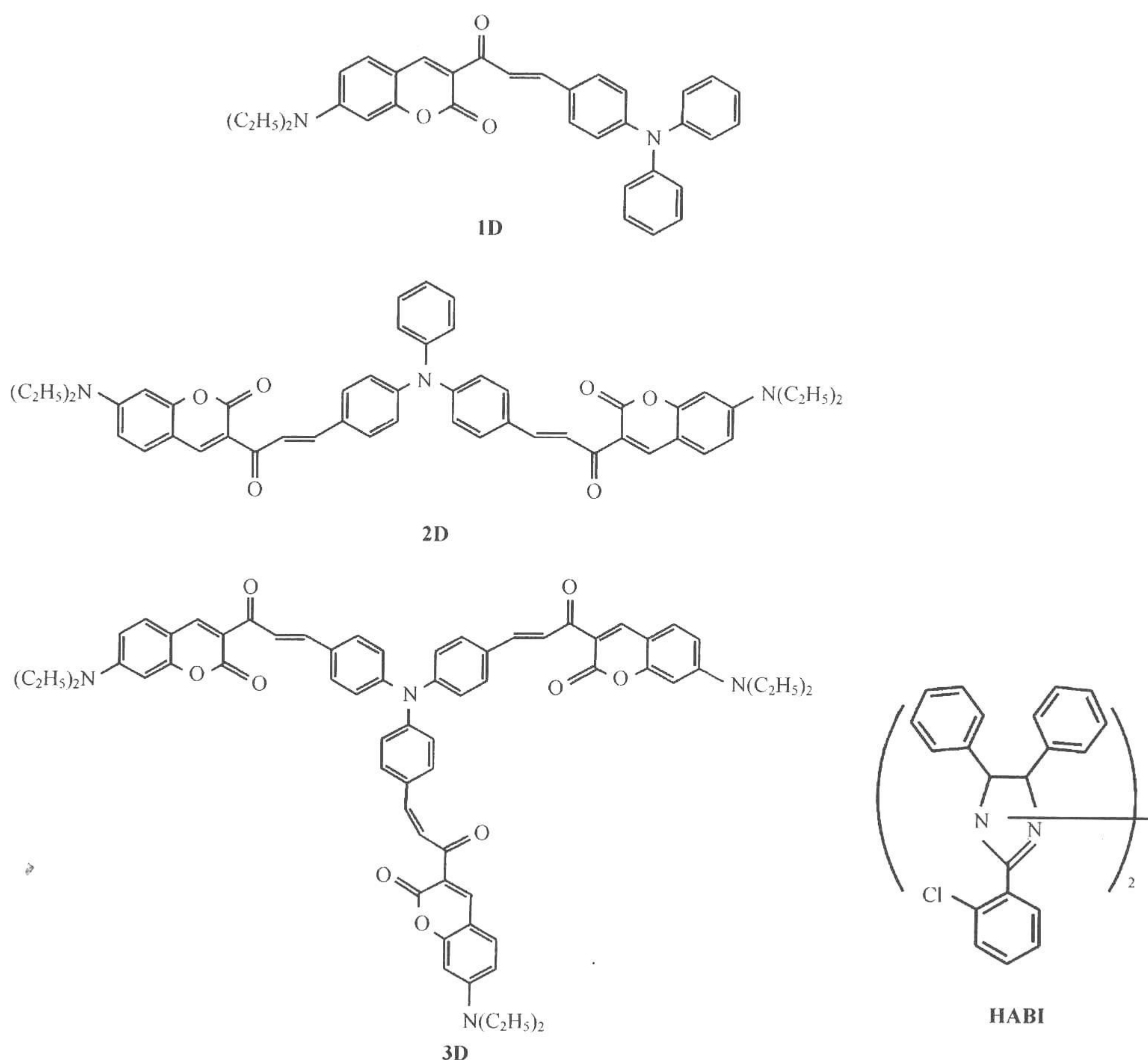


图 13.24　吴飞鹏研究组报道的多枝结构的双光子聚合引发剂[168]

在以上研究工作的基础上，我们采用二维 C_{2v} 低对称性的分子结构设计(图 13.25)，在保证分子的双光子吸收截面的同时通过降低分子的荧光量子产率来提高自由基产生效率或稳定产生的自由基来提高局部的自由基浓度，可以达到降低双光子聚合阈值的目的。首先设计合成了具有 C_{2v} 对称结构、以咔唑为核心的离子性双光子聚合引发剂，对其光学特性的评价表明，该类分子与具有非对称结构的衍生物相比，双光子吸收截面增大 6～7 倍达到 1500GM，同时具有较低的荧光量子效率，其双光子聚合阈值降低到 3mW[169]。在此基础上，通过进一步在咔唑 9-位引进苄基，因苄胺基团增加了通过双光子所产生的自由基的稳定性，提高了自由基的局部浓度，使双光子聚合反应更容易发生，所设计合成的双光子聚合引发剂的聚合阈值降低到 0.8mW[170]。

此外，我们还采用性能优良的蒽类紫外光聚合引发剂为核心，通过延长共轭链长度来

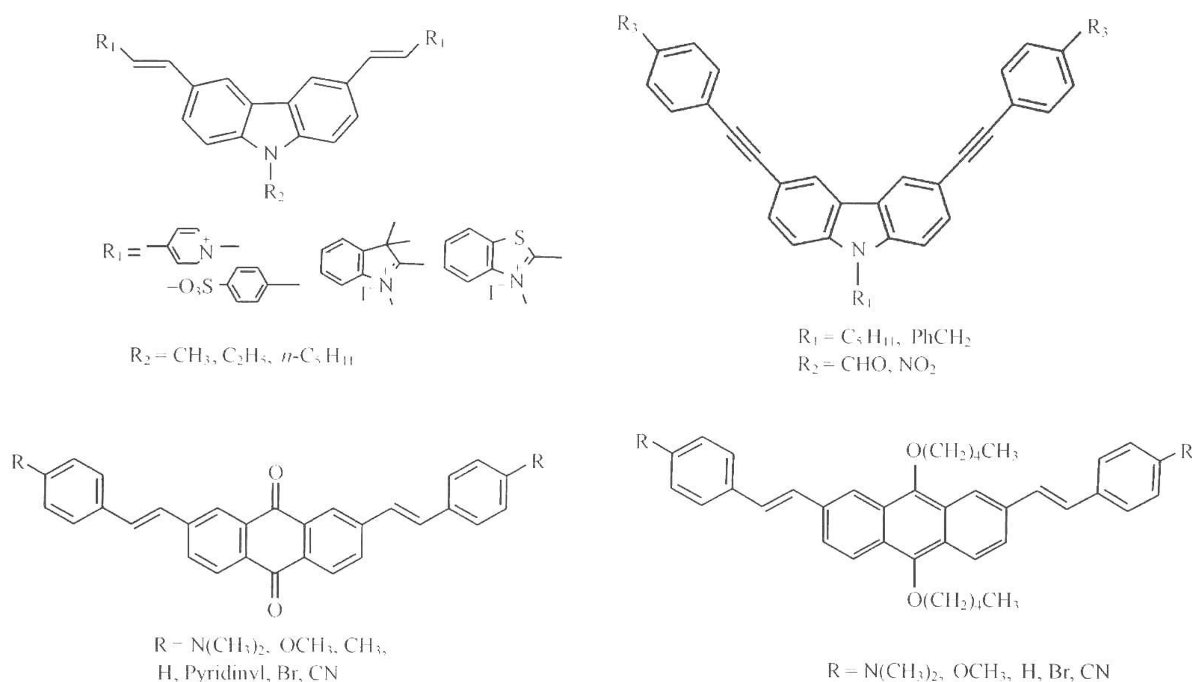


图 13.25 新型具有 C_{2v} 对称性的双光子引发剂结构

增加其双光子吸收截面，设计合成了具有 C_{2v} 对称结构的蒽类衍生物双光子聚合引发剂，对其双光子吸收及聚合特性进行了研究[171]。研究结果表明，此类引发剂即使在低浓度条件下也可以高效率地引发双光子聚合反应，其双光子聚合阈值降低到 0.64mW。采用这种类型的光引发剂，最高加工速度可以提高到 1000$\mu m \cdot s^{-1}$。同时，对其机制进行的初步研究结果说明，采用具有高引发效率的双光子聚合引发剂可以实现双光子聚合的高加工分辨率，实验中所获得的最高加工分辨率达到了 80nm，实现了纳米尺度双光子加工分辨率[172]。

2. 阳离子聚合材料

与自由基光聚合不同的是，双光子引发的阳离子聚合过程，首先是通过光敏引发剂吸收双光子能量产生强的 Bronsted 酸，这种催化量的光酸从而引发环氧化合物或乙烯基醚的聚合。商品化的双光子用阳离子聚合树脂有 SU-8、SCR-701。

与自由基引发剂不同的是，阳离子聚合引发剂通常为有机离子盐。如二芳基碘鎓盐和三芳基硫鎓盐是两类已商品化的双光子阳离子聚合引发剂。在阳离子引发剂的研究方面主要有 Li[157]等报道的香豆素碘鎓盐以及 Marder 等[173]将双(二苯乙烯)苯核心引入硫鎓盐中合成的 BSB-S2，双光子吸收截面达 690GM。

13.3.4 双光子微纳米结构加工

双光子光聚合采用的是红外激光光源，其在树脂中的透过距离可以达到数十厘米，可以选择性地对焦点附近区域的树脂进行光聚合。从微观加工角度来看，双光子加工可以实现真三维微加工，可以用来制备任意复杂的二维及三维结构，如图 13.26 所示。1997 年，日本大阪大学 Kawata 教授研究组首次将双光子聚合技术用到三维结构的制备上，实现了三维螺旋结构[174]。2001 年，该小组利用高倍率大数值孔径物镜并配备先进的纳米

定位仪器制造了一个红细胞大小(长 10μm、高 7μm)的公牛像[175]——纳米牛[图 13.26(a)],成为激光三维微纳加工的标志性符号。同时,制备出世界上最小的弹簧振子系统,使飞秒激光双光子的微细加工真正步入了亚微米尺度功能器件的制造阶段。该研究在原理上首次采用飞秒激光直写技术突破了经典光学理论中的衍射极限的限制,利用波长为 780nm 的飞秒激光获得了 120nm 的加工分辨率,使利用飞秒脉冲激光的微加工技术进入了纳米尺度的新领域。图 13.26(b)~(d)显示了我们实验室利用飞秒激光双光子聚合技术制备的二维及三维图案。

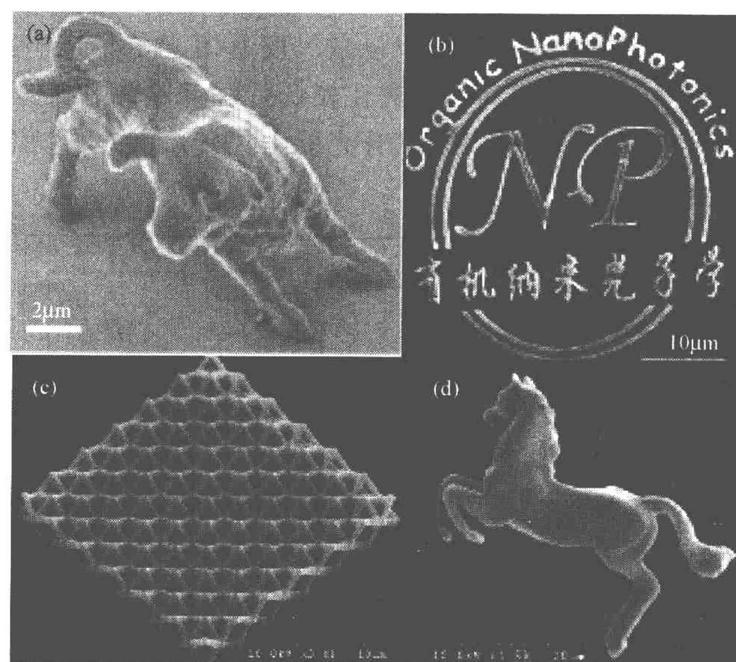


图 13.26 双光子聚合方法制备的各种二维或三维微结构

(a)"纳米牛"结构[175];(b)二维图标;(c)面心立方晶格结构;(d)千里马

由于飞秒脉冲激光双光子聚合技术可以快速的制备任意复杂的三维结构,对于制备三维光子晶体具有其他加工方法所难以匹敌的优势。特别是利用双光子聚合可以在三维光子晶体中随意制造缺陷结构,是制备基于三维光子晶体的各种微光子学器件的有力工具,可用于如光波导器件、滤波器、低损耗分束器等光通信无源器件及微激光器、放大器等微有源器件的制备。孙洪波等[176]首次报道了利用双光子聚合技术制备三维光子晶体结构并观察到明显的光子带隙效应。近年来,各种类型的光子晶体[177~179]不断出现,带隙位置也由中远红外波段发展到近红外波段。Haske[180]利用多光子技术制备的三维光子晶体木堆结构,某一<100>方向的带隙位于 717nm 处。Cumpston 等在自行合成的高效引发剂树脂材料中,制作了锥形的光波导结构[158]。双光子聚合还被用来在其他方法制备的光子晶体结构中直写缺陷结构。Lee 等[181]在微小球自组装方法制备的蛋白石结构中掺杂含染料的树脂材料,首次利用多光子聚合方式在此结构中直写了字母结构,并利用激光扫描共聚焦显微镜观察到字母的荧光图像,他们指出该方法可用于制备低损耗的光波导器件。利用光子晶体本身的特性也可以实现特定功能的光子学器件。日本 Yokoyama 等利用双光子微细加工技术制作出了微型激光谐振腔[182],其尺寸为 200μm×100μm,使用波长 532nm、脉宽 8ns 的激光泵浦谐振腔后,获得了波长为 606.6nm,单脉冲能量

为 0.05mJ 的激光输出[图 13.27(a)]。利用双光子聚合三维微纳加工技术制作的无反射镜或其他光学设备的激光微谐振腔还可以通过改变所包含染料的种类实现不同类型激光的输出。我们最近利用荧光素修饰的树状大分子掺杂的光聚合树脂作为发光材料，设计加工了由 1μm 宽、4μm 高、100μm 长的基本结构组成的间距为 1μm 的二维阵列结构，并在其基本结构间制备了直径为 120nm 的高分子悬空线[183]。采用 466nm 的光源对上述结构进行激发时，发现无高分子悬空线结构时发射光强度仅随激发光强增加而增大，当含有上述悬空线结构时，在激发能量达到 0.3μJ/pulse 时出现明显的发射峰宽变窄等激射效应的基本特征。上述结果表明，通过适当的材料与结构设计，可以利用双光子聚合技术制备出低阈值无反射镜的有源微器件，可望在微尺度有源光子集成中获得应用。澳大利亚顾敏教授研究小组用双光子微细加工方法在较低折射率材料中制作了具有面心立方的光子晶体结构，并观察到超棱镜现象[184]，其分光能力比传统棱镜分光能力提高两个数量级[图 13.27(b)]。

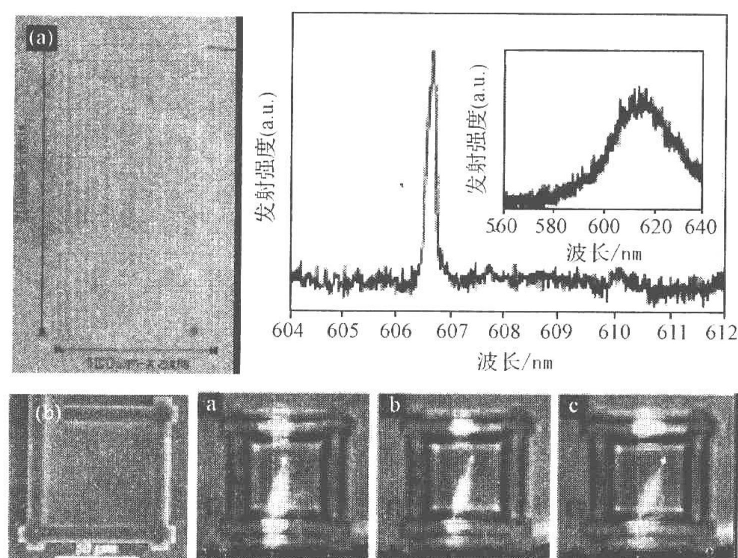


图 13.27　基于光子晶体的微器件

(a)微激光器[181]；(b)"超棱镜"现象[184]

飞秒激光双光子聚合微纳加工技术也已成功地应用于一些具有特定功能的微结构制作。第一个被称为"世界上最小的可工作的聚合物微纳机械"是一个直径为 300nm 的微弹簧振子系统[图 13.28(a)][175]。利用光镊推拉效应直接测得该弹簧的弹性系数为 $10^{-6}N \cdot m^{-1}$，该工作为纳米力学的研究从理论预期阶段走向实证提供了一个新的方法。匈牙利科学院的 P. Galajda[185]及其合作者利用双光子加工技术制备了相互啮合的传动齿轮组[图 13.28(b)]，整个齿轮组通过飞秒双光子加工系统一次成型。形似风车的主动齿轮在光镊的驱动下以 $10rad \cdot s^{-1}$的速度转动，并带动与之啮合的齿轮旋转。该项工作显示了双光子成型技术结合光驱动技术在 MEMS 中的应用前景。日本 Maruo 等通过飞秒激光双光子微加工技术制造了一个前端具有针状结构的三维"操纵器"[186][图 13.28(c)]，该操纵器可在光镊的驱动下实现对轻小物体的夹持和搬运。微操纵器的前端形状可以根据夹持对象的不同进行设计和加工，他们希望这种微器件可以在 MEMS 和生物医药的研究中得到很好的应用。最近他们又制造了一个叶轮式微泵[187][图 13.28(d)]，微泵的两个转子的直径为 9μm，通过时间分割的激光扫描技术，两个转子能很好咬合并转

动,微流体中的示踪颗粒在微泵的作用下被输运,其移动速度在0.2～0.7$\mu m \cdot s^{-1}$的范围内正比于微泵转子的旋转速度,流体的输运流量小于1$pL \cdot min^{-1}$。这种超低流量的输运过程对于设计制造可在生物医学领域应用的微纳流体器件具有重要的理论和实际意义。最近,我们发展了一种利用可设计的多光束组合三维微纳加工技术[188],利用该技术可一次完成多个零部件的同时组合加工,可减少实际微机械与微器件的装配过程,实现快速的大量微尺度零部件制备与组装。图13.29显示了几个加工实例。

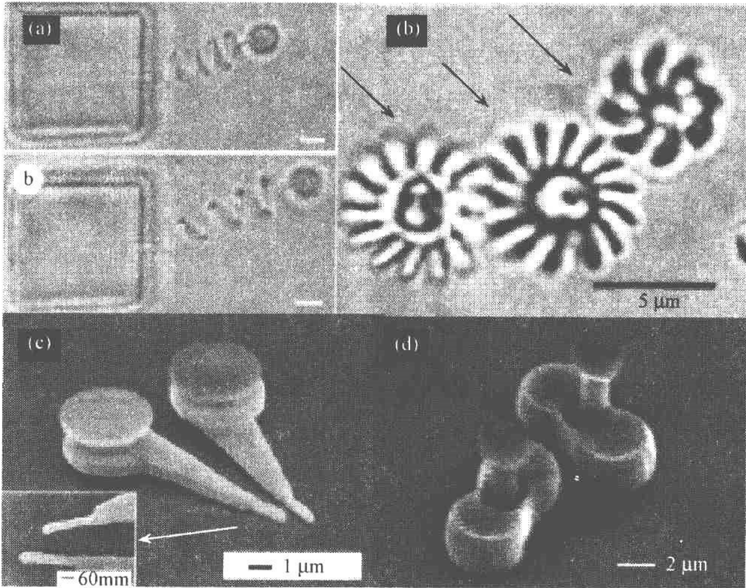


图13.28　功能性微结构

(a)微弹簧振子[175];(b)相互啮合的传动齿轮组[185];
(c)三维"操纵器"[186];(d)叶轮式微泵[187]

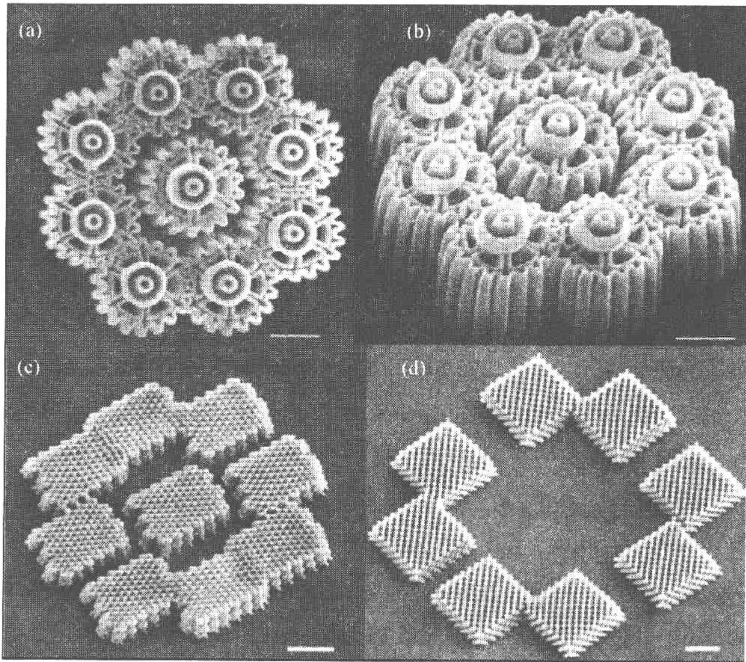


图13.29　利用多光束激光加工技术制备的组合微结构[188]

(a),(b)微齿轮组合,(c)微流道及(d)微延迟器

13.3.5 微纳米结构的应用前景

要使飞秒脉冲激光微纳加工技术获得实际应用，实现产业化，需要根据其的特点寻找相应的突破口，展示其优越性与实用性。与超大规模集成电路为代表的微电子技术相对应，以三维集成光路为代表的集成光子学技术将成为未来光通信技术的核心技术。飞秒激光微纳加工技术的特征之一——真三维加工技术——将可望在三维集成光路的研究开发中发挥关键作用。因此，开展基于三维光子晶体的功能性光子学器件及其集成技术的研究是飞秒激光微纳加工技术的重要研究内容。此外，利用飞秒激光微纳加工技术开展在光电子产业中应用技术的开发研究也是十分迫切的工作，如高密度海量三维光存储技术、低反射纳米结构制备技术、高密度布线技术等。同时，开展应用于生物医学领域的微纳结构与微机械及微器件的设计、制备与应用也是一个具有十分诱人应用前景的研究开发领域。

参 考 文 献

[1] Mainman T H. Stimulated optical radiation in ruby. Nature, 1960, 187: 493

[2] Franken P A, Hill A E, Peters C W et al. Generation of optical harmonics. Phys Rev Lett, 1961, 7: 118

[3] 师昌绪. 新型材料与材料科学. 北京：科学出版社，1988

[4] Lin T C, Chung S J, Kim K S et al. Organics and polymers with high two-photon activities and their applications in polymers for photonics applications II. Berlin: Springer, 2003. 157～193

[5] 叶成，习斯 J. 分子非线性光学的理论与实践. 北京：化学工业出版社，1996

[6] 石顺祥，陆国夫. 非线性光学. 西安：西安电子科技大学出版社，2003

[7] 黄发荣，李世瑨. 聚合物的非线性光学研究——原理及材料. 化工进展，1994，3：2

[8] 吴林，赵波. 非线性光学和非线性光学材料. 大学化学，2002，17：21～24

[9] 陈创天，吴柏昌，江爱栋等. 新型紫外倍频晶体的光学性能和生长. 中国科学(B辑)，1984，7：598～604

[10] Chemla D S, Zyss J. Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals. Academic Press Orlando FL, 1987, Vols. 1～2

[11] Baumert C, Twieg R J, Biorklund G C et al. Crystal growth and characterization of 4-(*N*,*N*-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene, a new organic material for nonlinear optics. Appl Phys Lett, 1987, 51: 1484

[12] Zyss J. Molecular nonlinear optics: Materials, physics and devices. Academic Press, 1994

[13] Oudar J L, Chemla D S. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. J Chem Phys, 1977, 66: 2644

[14] Mader S R, Klppelen B, Y-Jen A K et al. Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications. Nature, 1997, 388: 345

[15] Marder S R, Cheng L T, Tiemann B G et al. Large first hyperpolarizabilities in push-pull polyenes by tuning of the bond length alternation and aromaticity. Science, 1994, 263: 511

[16] Meyers F, Mader S R, Pierce B M et al. Electric field modulated nonlinear optical properties of donor-acceptor polyenes: sum-over-states investigation of the relationship between molecular polarizabilities (α, β and γ) and bond length alternation. J Am Chem Soc, 1994, 116: 10703

[17] Günter P. Nonlinear optical effects and materials. Springer, 2000
[18] Brehat F, Wyncke B. Calculation of double-refraction walk-off angle along the phase-matching directions in non-linear biaxial crystals. J Phys B, 1989, 22: 1891
[19] Y-Jen A K, Cai Y M, Bedworth P V et al. Synthesis and characterization of highly efficient and thermally stable diphenylamino-substituted thiophene stilbene chromophores for nonlinear optical applications. Adv Mater, 1997, 9: 132
[20] Zyss J, Oudar J L. Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular crystals with one - or two-dimensional units. Phys Rev A, 1982, 26: 2028
[21] Bosshard C, Knöpfle G, Prêtre P et al. Second-order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced second-harmonic generation and a solvatochromic method: A comparative study. J Appl Phys, 1992, 71: 1594
[22] Bosshard C, Flörsheimer M, Küpfer M et al. Cerenkov-type phase-matched second-harmonic generation in DCANP Langmuir-Blodgett film waveguides. Opt Commun, 1991, 85: 247
[23] Kurtz S K, Perry T T. A Powder Technique for the evaluation of nonlinear optical materials. J Appl Phys, 1968, 39: 3798
[24] Eckardt R C, Masuda H, Fan Y X et al. Absolute and relative nonlinear optical coefficients of KDP, KDP, BaB_2O_4, $LiIO_3$, $MgO:LiNbO_3$ and KTP Measured by phase-matched second-harmonic generation. IEEE J Quant Electron, 1990, 26: 922
[25] Singer K D, Garito A F. Measurements of molecular second order optical susceptibilities using dc induced second harmonic generation. J Chem Phys, 1981, 75: 3572
[26] Terhune R W, Maker P D, Savage C M. Measurements of nonlinear light scattering. Phys Rev Lett, 1965, 14: 681
[27] Kielich S. Laser-induced nonlinear effects in optically active media. IEEE J Quant Electron, 1968, 4: 330
[28] Zyss J, Van T C, Dhenaut C et al. Harmonic rayleigh scattering from nonlinear octupolar molecular media: the case of crystal violet. Chem Phys, 1993, 177: 281
[29] Stadler S, Dietrich R, Bourhill G et al. Long-wavelength first hyperpolarizability measurements by hyper-Rayleigh scattering. Opt Lett, 1996, 21: 251
[30] Teng C C, Garito A F. Dispersion of the nonlinear second-order optical susceptibility of organic systems. Phys Rev B, 1983, 28: 6766
[31] Song M S, Meier U, Pan F et al. Five-membered heteroaromatic hydrazone derivatives for second-order nonlinear optics. Adv Mater, 1996, 8: 416
[32] Knöpfle G, Bosshard Ch, Schlesser R et al. Optical, nonlinear optical, and electrooptical properties of MNBA crystals. IEEE J Quant Electron, 1994, 30: 1303
[33] Barzoukas M, Josse D, Zyss J et al. Quadratic hyperpolarisability of sulfur-containing systems. Chem Phys, 1989, 139: 359
[34] Moylan C, Walsh C, Hyperpolarizabilities of tolanes and pyridyl analogues. Nonlinear Opt, 1993, 6: 113～121
[35] Cheng L T, Tam W, Marder S R et al. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives. J Phys Chem, 1991, 95: 10631～10643
[36] Spreiter R, Bosshard R, Fan F et al. High-frequency response and acoustic phonon contribution of the linear electro-optic effect in DAST. Opt Lett, 1997, 22: 564

[37] Paley M S, Harris J M, Looser H et al. A solvatochromic method for determining second-order polarizabilities of organic molecules. J Org Chem, 1989, 54: 3774

[38] Cheng L T, Tam W, Marder S R et al, Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 2. A study of conjugation dependences. J Phys Chem, 1991, 95: 10643～10652

[39] Kielich S, Lalanne J R, Martin F B. Double-photon elastic light scattering by liquids having centrosymmetric molecules. Phys Rev Lett, 1971, 26: 1295

[40] Clays K, Persoons A. Hyper-rayleigh scattering in solution. Phys Rev Lett, 1991, 66: 2980

[41] Huijts R A, Hesselink G L J. Length dependence of the second-order polarizability in conjugated organic molecules. Chem Phys Lett, 1989, 156: 209

[42] Singer K D, Sohn J E, King L A et al. Second-order nonlinear-optical properties of donor- and acceptor-substituted aromatic compounds. J Opt Soc Am B, 1989, 6: 1339

[43] Yang Z, Worle M, Mutter L et al. Synthesis, crystal structure, and second-order nonlinear optical properties of new stilbazolium salts. Cryst Growth & Design, 2007, 7: 83～86

[44] Meier U, Bosch M, Bosshard C et al. DAST a high optical nonlinearity organic crystal. Synth Met, 2000, 109: 19～22

[45] Tsuji K, Nishimura N, Duan X M et al. Synthesis and properties of novel stilbazolium analogues as second-order nonlinear optical chromophores. Bull Chem Soc J, 2005, 78: 180～186

[46] Tykwinski R R, Gubler U, Martin R E et al. Structure-property relationships in third order nonlinear optical chromophores. J Phy Chem B, 1998, 102: 4451～4465

[47] Kost D, Yeates A T, Dudis D S. Linear molecular-mass dependence of second hyperpolarizabilities: lack of polar enhancement in nonconjugated molecules. J Chem Soc Chem Commun, 1993, 83～84

[48] Kajzar F, Messier J. Third-harmonic generation in liquids. Phys Rev A, 1985, 32: 2352～2363

[49] Kajzar F, Messier J. Cubic hyperpolarizabilities and local electric field in alkanes and substituted alkanes. J Opt Soc Am B, 1987, 4: 1040～1046

[50] Meredith G R, Buchalter B, Hanzlik C, Third-order optical susceptibility determination by third harmonic generation. I J Chem Phys, 1983, 78: 1533～1542

[51] Hermann J P, Ducuing J. Third-order polarizabilities of long-chain molecules. J Appl Phys, 1974, 45: 5100～5102

[52] Hermann J P, Ricard D, Ducuing J. Optical nonlinearities in conjugated systems: b-carotene. Appl Phys Lett, 1973, 23: 178～180

[53] Agrawal G P, Cojan C, Flytzanis C. Nonlinear optical properties of one-dimensional semiconductors and conjugated polymers. Phys Rev B, 1978, 17: 776～789

[54] Sauteret C, Hermann J P, Frey R et al. Optical nonlinearities in one-dimensional-conjugated polymer crystals. Phys Rev Lett, 1976, 36: 956～959

[55] Cha M, Torruellas W E, Yuan S H et al. Third-order optical spectroscopy of polythiophene. J Opt Soc Am B, 1995, 12: 882～888

[56] Torruellas W E, Neher D, Zanoni R et al. Dispersion measurements of the third-order nonlinear susceptibility of polythiophene thin films. Chem Phys Lett, 1990, 175: 11～16

[57] Soos Z G, Ramasesha S. Valence bond approach to exact nonlinear optical properties of conjugated systems. J Chem Phys, 1989, 90: 1067～1076

[58] Chopra P, Carlacci L, King H F et al. Ab initio calculations of polarizabilities and second hyperpolarizabilities in organic molecules with extended . pi. -electron conjugation. J Phys Chem, 1989, 93:

7120～7130

[59] Pierce B M. A theoretical analysis of third-order nonlinear optical properties of linear polyenes and benzene. J. Chem Phys, 1989, 91: 791～811

[60] Prasad P N, Perrin E, Samoc M. A coupled anharmonic oscillator model for optical nonlinearities of conjugated organic structures. J Chem Phys, 1989, 91: 2360～2365

[61] Zhao M T, Singh B P, Prasad P N. A systematic study of polarizability and microscopic third-order optical nonlinearity in thiophene oligomers. J Chem Phys, 1988, 89: 5535～5541

[62] Beratan D N, Onuchic J N, Perry J W. Nonlinear susceptibilities of finite conjugated organic polymers. J Phys Chem, 1987, 91: 2696～2698

[63] Zamani-Khamiri O, Hameka H F. Polarizability calculations with the SCF method. IV. Various conjugated hydrocarbons. J Chem Phys, 1980, 73: 5693～5697

[64] De Melo C P, Silbey R. Variational-perturbational treatment for the polarizabilities of conjugated chains. II. Hyperpolarizabilities of polyenic chains. J Chem Phys, 1988, 88: 2567～2571

[65] Craig G S W, Cohen R E, Schrock R R et al. Nonlinear optical analysis of a series of triblock copolymers containing model polyenes: the dependence of hyperpolarizability on conjugation length. J Am Chem Soc, 1993, 115: 860～867

[66] Samuel I D W, Ledoux I, Dhenaut C et al. Saturation of cubic optical nonlinearity in long-chain polyene oligomers. Science, 1994, 265: 1070～1072

[67] Fichou D, Garnier F, Charra F et al. *In*: Hann R A, Bloor D. Organic materials for nonlinear optics. The Royal Society of Chemistry: London, 1989. 176～182

[68] Thienpont H, Rikken G L J A, Meijer E W et al. Saturation of the hyperpolarizability of oligothiophenes. Phys Rev Lett, 1990, 65: 2141～2144

[69] Cheng L T, Tour J M, Wu R et al. Third harmonic generation study of a-thiophene oligomers: monomer to octamer. Molecular Crystals and Liquid Crystal Science and Technology Section B: Nonlinear Optics, 1993, 6: 87～92

[70] Bjørnholm T, Greve D R, Geisler T et al. Third-harmonic generation from regio-regular and regio-irregular poly(3-dodecylthiophenes). Dependence of $\chi^{(3)}$ on conjugation length. Adv Mater, 1996, 8: 920～923

[71] Bjørnholm T, Greve D R, Geisler T et al. Saturation effects in the nonlinear optical response of regioregular, highly conjugated poly(3-alkyl-thiophene) thin films. Synth Met., 1997, 84: 531～532

[72] Zhao M, Samoc M, Singh B P et al, Study of third-order microscopic optical nonlinearities in sequentially built and systematically derivatized structures. J Phys Chem, 1989, 93: 7916～7920

[73] Zhao M, Samoc M, Prasad P N et al. Studies of third-order optical nonlinearities of model compounds containing benzothiazole, benzimidazole and benzoxazole units. Chem Mater, 1990, 2: 670～678

[74] Prasad P N, Reinhardt B A. Is there a role for organic materials chemistry in nonlinear optics and photonics? Chem Mater, 1990, 2: 660～669

[75] Kitazawa M, Higuchi R, Takahashi M et al. Ultraviolet generation at 266 nm in a novel organic nonlinear optical crystal: l-pyrrolidone-2-carboxylic acid. Appl Phys Lett, 1994, 64: 2477

[76] Marcy H O, Rosker M J, Warren L F et al. L-Histidine tetrafluoroborate: a solution-grown semiorganic crystal for nonlinear frequency conversion. Opt Lett, 1995, 20: 252

[77] 岡田修司，松田宏雄，中西八郎 et al. 有機非線形光学材料、特願昭 61-192404，1986

[78] Marder S R, Perry J W, Schaefer W P. Synthesis of organic salts with large second-order optical

nonlinearities. Science, 1989, 245: 626
[79] Duan X M, Okada S, Oikawa H et al. Second-order hyperpolarizabilities of organic ionic species. Mol. Cryst Liq Cryst, 1995, 267: 89～94
[80] Duan X M, Konami H, Okada S et al. Second-order hyperpolarizabilities of stilbazolium cations studied by semiempirical calculation. J Phys Chem, 1996, 100: 17780～17785
[81] Tsuji K, Okada S, Oikawa H et al. Styrylpyrylium derivatives for second-order nonlinear optics. Chem Lett, 2001: 470～471
[82] Yang Z, Jazbinsek M, Ruiz B et al. Molecular engineering of stilbazolium derivatives for second-order nonlinear optics. Chem Mater, 2007, 19: 3512～3518
[83] Kwon O P, Kwon S J, Jazbinsek M et al. New organic nonlinear optical polyene crystals and their unusual phase transitions. Adv Funct Mater, 2007, 17: 1750～1756
[84] Ruiz B, Yang Z, Gramlich V et al. Synthesis and crystal structure of a new stilbazolium salt with large second-order optical nonlinearity. J Mater Chem, 2006, 16: 2839～2842
[85] Kwon S J, Kwon O P, Jazbinsek M et al. Nonlinear optical co-crystal of analogous polyene chromophores with tailored physical properties. Chem Commun, 2006: 3729～3731
[86] Kwon O P, Ruiz B, Choubey A et al. Organic nonlinear optical crystals based on configurationally locked polyene for melt growth. Chem Mater., 2006, 18: 4049～4054
[87] Yang Z, Aravazhi S, Schneider A et al. Single crystals of stilbazolium derivatives for second-order nonlinear optics. Adv Funct Mater, 2005, 15: 1072～1076
[88] Coe B J, Harris J A, Asselberghs I et al. Quadratic nonlinear optical properties of N-aryl stilbazolium dyes. Adv Funct Mater, 2002, 12: 110～116
[89] Marder S R, Perry J W, Schaefer W P. Organic salts with large second-order optical nonlinearities. Chem Mater, 1994, 6: 1137
[90] Guloy A M, Tang Z, Miranda P B et al. A new luminescent organic-inorganic hybrid compound with large optical nonlinearity. Adv Mater, 2001, 13: 833
[91] Zhang X M, Shan B Z, Duan C Y et al. Second-order non-linear optical response of a novel type of charge-transfer complex, $[4\text{-DMSP}]_4[NH_2Me_2]_2HSiFeMo_{11}O_{40}\cdot 3H_2O$. Chem Commun, 1997: 1131
[92] Lacroix P G, Malfant I et al. Synthesis, crystal structure, and second-order nonlinear optical properties of a new phase-matchable cyanine dye. Chem Mater, 1998, 10: 1135
[93] Cristian L, Sasaki I, Lacroix P G et al. Donating strength of azulene in various azulen-1-yl-substituted cationic dyes: application in nonlinear optics. Chem Mater, 2004, 16: 3543
[94] Bosshard C, Pan F, Wong M S et al. Nonlinear optical organic co-crystals of merocyanine dyes and phenolic derivatives with short hydrogen bonds. Chem Phys, 1999, 245: 377～394
[95] Meredith G R, VanDusen J G, Williams D J. Optical and nonlinear optical characterization of molecularly doped thermotropic liquid crystalline polymers. Macromolecules, 1982, 15: 1385
[96] Hampsch H L, Yang J, Wong G K et al. Orientation and second-harmonic generation in doped polystyrene and poly(methyl methacrylate) films. Macromolecules, 1988, 21: 528
[97] Singer K D, Kuzyk M G, Lalama S J. Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties. J Opt Soc Am B, 1987, 4: 968
[98] Mortazavi M A, Knoesen A, Kowel S T et al. Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures. J Opt Soc Am B,

1989, 6: 733

[99] Shon J E, Singer K D, Kuzyk M G et al. Nonlinear optical effects in organic polymers. J Messier (eds.) Kluwer Academic Publishers Dordrecht, 1989, 291.

[100] Singer K D. Molecular-polymeric materials for nonlinear optics. In: Hornak L. Polymers for lightwave and integrated optics: Technology and applications. Marcel-Dekker, 1992

[101] Hill J R, Dunn P L, Davies G J et al. Efficient frequency-doubling in a poled PVDF copolymer guest/host composite. Electronics Letters, 1987, 23: 700

[102] Lee S C, Kidoguchi A, Watanabe T et al. The effect of physical aging on the time-decay behavior of second harmonic generation activity in a poled polymer film. Polym J, 1991, 23: 1209～1212

[103] 王世敏，常俊丽，张刚升等. 有机二阶非线性光学材料的材料设计研究进展. 材料导报，1991，13：48

[104] Hyden L M, Sauter G G F, Ore F R et al. Second-order nonlinear optical measurements in guest-host and side-chain polymers. J Appl Phys, 1990, 68: 456

[105] Knstzdis M G, Park Y. Molten salt synthesis of low-dimensional ternary chalcogenides. Novel structure types in the K/Hg/Q system (Q = S, Se). Chem Mater, 1990, 2: 99

[106] Eich M, Sen A, Looser H et al. Corona poling and real-time second-harmonic generation study of a novel covalently functionalized amorphous nonlinear optical polymer. J Appl Phys, 1989, 66: 2559

[107] Hayashi A, Goto Y, Nakayama M et al. Second-order nonlinear optical properties of poled polymers of vinyl chromophore monomers: styrene, methacrylate, and vinyl benzoate derivatives having one-aromatic-ring push-pull chromophores. Chem Mater, 1992, 4: 555

[108] Hayashi A, Goto Y, Nakayama M et al. Second harmonic generation of poled 4-[*N*-methyl-*N*-(4-nitrophenyl)aminomethyl]styrene polymer film. Chem Mater, 1991, 3: 6

[109] Zhang Y D, Wang L. M, Wada T et al. Synthesis and characterization of second-order nonlinear optical main-chain polyurethanes containing acceptor-substituted carbazole units. Macromol. Chem Phys, 1996, 197: 1877～1888

[110] Weder C, Clomm B, Neuenschwander P et al. *In*: Miyata S, Sasabe H. Poled polymer and their applications to SHG and EO devices. Advances in Nonlinear Optics Vol. 4, Gordon and Beach Science Publishers Amsterdam, 1997. 63

[111] Jungbauer D, Reck B, Twieg R et al. Highly efficient and stable nonlinear optical polymers via chemical cross-linking under electric field. Appl Phys Lett, 1990, 56: 2610

[112] Shi Y, Ranon P M, Steier W H et al. Improving the thermal stability by anchoring both ends of chromophores in the side-chain nonlinear optical polymers. Appl Phys Lett, 1993, 63: 2168

[113] Bosshard C, Bösch M, Liakatas I et al. Second-order nonlinear optical organic materials: Recent developments. In: Günter P. Nonlinear optical effects and materials. Springer, Amsterdam, 2000. 163～300

[114] 黄敏，高建荣，李民，有机低分子三阶非线性光学材料的研究与发展. 化工时刊，2001，1：9～15

[115] Beljonne D, Cornil J, Shuai Z et al. General model for the description of the third-order optical nonlinearities in conjugated systems: Application to the all-trans beta-carotene molecule. Phys Rev B, 1997, 55: 1505～1516

[116] Puccetti G, Blanchard-Desce M, Ledoux I et al. Chain-length dependence of the third-order polarizability of disubstituted polyenes: effects of end groups and conjugation length. J Phys Chem, 1993, 97: 9385～9391

[117] Mader S R, Torruellas W E, Blanchard-Desce M et al. Large molecular third-order optical nonliearities in polarized carotenoids. Science, 1997, 276: 1233

[118] Blanchard-Desce M, Lehn J M, Barzoukas M et al. Functionalized polyenes and carotenoids with enhanced nonlinear optical responses. Nonlinear Opt, 1995, 10: 23

[119] 浦鸿汀，刘玲. 有机三阶非线性光学材料的研究进展. 材料导报，2007，21：1～4

[120] 傅正生，王长青. 含偶氮苯光学活性侧基聚合物研究进展. 高分子通报，2004，4：10

[121] 李娜君，路建美. 含偶氮侧基聚酰胺酸的合成及三阶非线性光学性质. 高分子材料科学与工程，2005，21：84

[122] 孙建平，吴洪才. 侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺薄膜的制备及其三阶非线性光学和光存储性能的研究. 高等学校化学学报，2004，25：372

[123] Sarkar A, Okada S, Matsuzawa H et al. Novel polydiacetylenes for optical materials: beyond the conventional polydiacetylenes. J Mater Chem, 2000, 10: 819～828

[124] 李宝铭，吴洪才，孙建平. 非线性光学材料聚二乙炔及其衍生物的制备及应用. 化工新型材料，2003，31：12～15

[125] Suzuoki Y, Kimnra A, Mizutani T. Electrical and nonlinear optical properties of polydiacetylene langmuir-blodgett film. Proc Inter Symp Electret, 1992: 850

[126] Shimada S, Matsuda H, Masaki A et al. Syntheses and third-order nonlinear optical properties of the polydiacetylenes with sulfur atoms directly bound to the main chain. Nonlinear Opt, 1995, 13: 57

[127] Bader M A, Marowsky G. Gaussian profile bragg gratings in polydiacetylene waveguides: Characterization and application in integrated optics. Nonlinear Opt, 2000, 25: 399

[128] 雀部博之. 有機フォトニクス. アグネ承風社，1995. 84

[129] Ando M, Matsuda H, Okada S et al. Optical third-harmonic generation in polyaniline cast films. Polymer, 1993, 25: 417

[130] Samoc M, Samoc A and Luther-Davies B, Two-photon and one-photon resonant third-order nonlinear optical properties of p-conjugated polymers. Synth Met, 2000, 109: 79～83

[131] 高潮，吴洪才，易文辉等. 窄能隙共轭聚合物：聚[(3-烷基)噻吩-2,5]-取代苯甲烯衍生物的合成与表征. 高等学校化学学报，2004，24：1747

[132] 高潮，吴洪才，易文辉等. 取代基结构对聚[(3-烷基)噻吩-2,5]-取代苯甲烯衍生物三阶非线性光学性能的影响. 高等学校化学学报，2005，26：973

[133] Xiao B, Han H Y, Meng X R et al. A helical chain coordination polymer {[Zn(Ac)(2)(bbbm)](CH$_3$OH)(2)}(n) (bbbm = 1, 1'-(1, 4-butanediyl) bis-1H-benzimidazole): synthesis, crystal structure and the third-order nonlinear optical property. Inorg Chem Comm, 2004, 7: 378～381

[134] 孟祥茹，赵金安，侯红卫等. 配位聚合物的三阶非线性光学性质. 无机化学学报，2003，19：15

[135] Li L, Chen B Y, Song Y L et al. Synthesis, crystal structure and third-order nonlinear optical properties of a novel coordination polymer [Cd(en)(NO$_3$)(2)(4,4'-bpy)](n) containing three kinds of ligands (en = ethylenediamine). Inorg Chem Acta, 2003, 344: 95～101

[136] Hou H W, Wei Y L, Song Y L et al. Metal ions play different roles in the third-order nonlinear optical properties of d(10) metal-organic clusters. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 6067～6074

[137] So B K, Lee K S, Lee S M et al. Synthesis and linear/nonlinear optical properties of new polyamides with DANS chromophore and silphenylene groups. Opt Mater, 2003, 21: 87～92

[138] Kasai H, Kamatani H, Okada S et al. Size-dependent colors and luminescences of organic microcrystals. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: L221～L223

[139] Kasai H, Kanbara H, Iida R et al. Optical kerr shutter response of organic microcrystals. Jpn J Appl Phys, 1995, 34: L1208～L1210

[140] Mukherjee A, Two-photon pumped upconverted lasing in dye doped polymer waveguides Appl Phys Lett, 1993, 62: 3423～3425

[141] Watanabe M, Juodkazis S, Sun H B et al. Two-photon readout of three-dimensional memory in silica. Appl Phys Lett, 2000, 77: 13～15

[142] Yamasaki K, Juodkazis S, Watanabe M et al. Recording by microexplosion and two-photon reading of three-dimensional optical memory in polymethylmethacrylate films. Appl Phys Lett, 2000, 76: 1000～1002

[143] Kirkpatrick S M, Baur J W, Clark C M et al. Holographic recording using two-photon-induced photopolymerization. Appl Phys A, 1999, 69: 461～464

[144] Strickler J H, Webb W W, Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. Opt Lett, 1991, 16: 1780～1782

[145] Sun H B, Tanaka T, Takada K et al. Two-photon photopolymerization and diagnosis of three-dimensional microstructures containing fluorescent dyes. Appl Phy Lett, 2001, 79: 1411～1413

[146] Diaspro A, Robello M, Two-photon excitation of fluorescence for three-dimensional optical imaging of biological structures. J Photochem Photobio B-Biology, 2000, 55: 1～8

[147] Kuebler S M, Rumi M, Watanabe T et al. Optimizing two-photon initiators and exposure conditions for three-dimensional lithographic microfabrication. J Photopolym Sci Tech, 2001, 14: 657～668

[148] Sun H B, Kawata S, Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro-nano devices and systems. J Lightwave Tech, 2003, 21: 624～633

[149] Wu S H, Serbin J and Gu M, Two-photon polymerisation for three-dimensional micro-fabrication. J Photochem Photobio A: Chemistry, 2006, 181: 1～11

[150] Göppert-Mayer M. Uber Elementarakte mit zwei quantensprungen. Ann Physik, 1931, 9: 273～294

[151] Kaiser W, Garrett C G B. Two-photon excitation in CaF2: Eu^{2+}. Phys Rev Lett, 1961, 7: 229～231

[152] Boyd R W. Nonlinear optics. Boston: Academic Press, 1992. 16

[153] Schafer K J, Hales J M, Balu M et al. Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators. J Photochem Photobio A: Chemistry, 2004, 162: 497～502

[154] Belfield K D, Ren X B, Van Stryland E W et al. Near-IR two-photon photoinitiated polymerization using a fluorone/amine initiating system. J Am Chem Soc, 2000, 122: 1217～1218

[155] Li C D, Luo L, Wang S F et al. Two-photon microstructure-polymerization initiated by a coumarin derivative/iodonium salt system. Chem Phys Lett, 2001, 340: 444～448

[156] Campagnola P J, Delguidice D M, Epling G A et al. 3-dimensional submicron polymerization of acrylamide by multiphoton excitation of xanthene dyes. Macromolecules, 2000, 33: 1511～1513

[157] Reinhardt B A Brott L L Clarson S J et al. Highly active two-photon dyes: Design, synthesis, and characterization toward application. Chem Mater, 1998, 10: 1863～1874

[158] Cumpston B H, Ananthavel S P, Barlow S et al. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. Nature, 1999, 398: 51～54

[159] Ren Y, Yu X Q, Zhang D J et al. Synthesis, structure and properties of a new two-photon photopolymerization initiator. J Mater Chem, 2002, 12: 3431～3437

[160] Yan Y X, Tao X T, Sun Y H et al. Structures and nonlinear optical properties of new symmetrical two-photon photopolymerization initiators. New J Chem, 2005, 29: 479～484
[161] Yan Y X, Tao X T, Sun Y H et al. Synthesis, nonlinear optical properties and the possible mechanism of photopolymerization of two new two-photon absorption chromophores. J Solid State Chem, 2004, 177: 3007～3013
[162] Yan Y X Tao X T Sun Y H et al. Synthesis, structures, and properties of two new two-photon photopolymerization initiators. Bull Chem Soc Japan, 2005, 78: 300～306
[163] Tian Y P, Zhang M L, Yu X Q et al. Two novel two-photon polymerization initiators with extensive application prospects. Chem Phys Lett, 2004, 388: 325～329
[164] Zhou H P Li D M, Zhang J Z et al. Crystal structures, optical properties and theoretical calculation of novel two-photon polymerization initiators. Chem Phys, 2006, 322: 459～470
[165] Lu Y M, Hasegawa F, Goto T et al. Highly sensitive two-photon chromophores applied to three-dimensional lithographic microfabrication: design, synthesis and characterization towards two-photon absorption cross section. J Mater Chem, 2004, 14: 75～80
[166] Martineau C Anemian R, Andraud C et al. Efficient initiators for two-photon induced polymerization in the visible range. Chem Phys Lett, 2002, 362: 291～295
[167] Martineau C, Lemercier G, Andraud C et al. New initiator for two-photon absorption induced polymerization with a microlaser at 1.06 mm. Synth Met, 2003, 138: 353～356
[168] Zhao Y X Li X, Wu F P. et al. Novel multi-branched two-photon polymerization initiators of ketocoumarin derivatives. J Photochem Photobio A Chemistry, 2006, 177: 12～16
[169] Gu J, Yulan W, Chen W Q et al. Carbazole-based 1D and 2D hemicyanines: synthesis, two-photon absorption properties and application for two-photon photopolymerization 3D lithography. New J Chem, 2007, 31: 63～68
[170] Xing J F, Chen W Q, Gu J et al. Design of high efficiency for two-photon polymerization initiator: combination of radical stabilization and large two-photon cross-section achieved by N-benzyl 3,6-bis(phenylethynyl)carbazole derivatives. J Mater Chem, 2007, 17: 1433～1438
[171] Xing J F, Chen W Q, Dong X Z et al. Synthesis, optical and initiating properties of new two-photon polymerization initiators: 2,7-Bis(styryl)anthraquinone derivatives. J Photochem Photobio A Chemistry, 2007: 189:398～404
[172] Xing J F, Dong X Z, Chen W Q et al. Improving spatial resolution of two-photon microfabrication by using photoinitiator with high initiating efficiency. Appl Phys Lett, 2007, 90: 031106
[173] Kuebler S M, Braun K L, Zhou W H et al. Design and application of high-sensitivity two-photon initiators for three-dimensional microfabrication. J Photochem Photobio A Chemistry, 2003, 158: 163～170
[174] Maruo S, Nakamura O and Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. Opt Lett, 1997, 22: 132～134
[175] Kawata S, Sun H B, Tanaka T et al. Finer features for functional microdevices-Micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption. Nature, 2001, 412: 697～698
[176] Sun H B, Matsuo S and Misawa H. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin. Appl Phys Lett, 1999, 74: 786～788
[177] Kaneko K, Sun H B, Duan X M et al. Submicron diamond-lattice photonic crystals produced by two-photon laser nanofabrication. Appl Phys Lett, 2003, 83: 2091～2093
[178] Guo R, Li Z Y, Jiang Z W et al. Log-pile photonic crystal fabricated by two-photon photopoly-

merization. Journal of Optics A-Pure and Applied Optics, 2005, 7: 396～399
[179] Seet K K, Mizeikis V, Juodkazis S et al. Three-dimensional horizontal circular spiral photonic crystals with stop gaps below 1 mm. Appl Phys Lett, 2006, 88: 221101
[180] Haske W, Chen V W, Hales J M et al. 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography. Optics Express, 2007, 15: 3426～3436
[181] Lee W M, Pruzinsky S A. Braun P V. Multi-photon polymerization of waveguide structures within three-dimensional photonic crystals. Adv Mater, 2002, 14: 271～274
[182] Yokoyama S, Nakahama T, Miki H et al. Two-photon-induced polymerization in a laser gain medium for optical microstructure. Appl Phys Lett, 2003, 82: 3221～3223
[183] Li C F, Dong X Z, Jin F et al. Polymeric distributed-feedback resonator with sub-micrometer fibers fabricated by two-photon induced photopolymerization. Appl Phys A, 2007, 89:145～148
[184] Serbin J, Gu M. Experimental evidence for superprism effects in three-dimensional polymer photonic crystals. Adv Mater, 2006, 18: 224～228
[185] Galajda P, Ormos P. Complex micromachines produced and driven by light. Appl Phys Lett, 2001, 78: 249～251
[186] Maruo S, Ikuta K, Korogi H, Submicron manipulation tools driven by light in a liquid. Appl Phys Lett, 2003, 82: 133～135
[187] Maruo S. Inoue H, Optically driven micropump produced by three-dimensional two-photon microfabrication. Appl Phys Lett, 2006, 89: 144101
[188] Dong X Z, Zhao Z S, Duan X M. Micronanofabrication of assembled three-dimensional microstructures with designable multiple beam multiphoton processing. Appl Phys Lett, 2007, 91: 124103

（本章作者：段宣明，陈卫强，董贤子）

第14章　新型光存储原理、材料与器件*

信息存储新材料、新原理、新技术和新器件的研究与开发是飞速发展的信息科学中的一个重要领域和组成部分。作为信息存储设备，高密度、大容量、高速度、可重复使用性与可移动性一直是人们追求的目标。目前的计算机存储市场以磁、光、电三分天下。磁存储技术以高密度大容量著称，但其缺点是移动性差，通常作为计算机的固定外存储设备。它的存取速度，由于是机械旋转逐点式存取，不可能很快；其存储密度，由于受超顺磁效应限制，存储点大小进一步缩小有困难。电存储器，即目前迅速发展的非挥发性闪存，因其具有存取速度快、无机械运动部件、体积小、移动性强而备受用户青睐。但其主要不足之处是容量小，单位信息位价格高。为了突破以上提到的一些不足，光存储技术的研究面临着巨大的挑战和机遇。光存储就是以光子为信息载体的存储，它可进入到电子载体所不能进入的超高密度，超快速度以及并行输入/输出，高度互连的领域。光存储产品应以移动性好，速度容量适中，价格低廉而进入寻常百姓家，在存储市场上将占具相当份额，而且发展迅速，产品更新换代很快。在存取速度方面，鉴于光存储可以采用并行方式，以页面式(page-by-page)存取代替逐点式(bit-by-bit)存取，因此存取速度有望大幅度提高。在存储密度和容量上，虽然存储点缩小很困难，但由于可以采用三维体存储、多维复用技术以及近场光学等技术，所以单位体积或面积上的信息存储量会成倍增长。因此，光存储技术是未来高密度、大容量、高速度、可重复使用信息存储技术的有力竞争者。

表14.1是目前市场上广泛使用的三代数字光盘的物理参数比较。可以看出：从第一代CD光盘，到第二代DVD光盘，再到第三代HD-DVD或BD光盘，数据存储密度和容量有了很大的提高。其基本技术方案是不断减小激光波长和增大物镜数值孔径，但是这样的方案很快就会走到其物理极限，要进一步提高数据存储密度和容量必须寻求新的技术途径。

表14.1　光盘系统物理参数对照表

光盘类型	推出年代	激光波长 $\lambda/\mu m$	数值孔径 NA	λ/NA $/\mu m$	直径 /mm	单层容量 /GB
CD	1983	0.758	0.45	1.74	120	0.65
DVD	1995	0.650	0.6	1.08	120	4.7
HD-DVD	2006	0.405	0.65	0.62	120	16
Blue-ray Disk	2006	0.405	0.85	0.48	120	23

目前，光存储技术的发展主要遇到两个关键问题：一是存储材料；二是存储技术与器

* 国家重点基础研究973项目发展规划之一(G199903305)和国家自然科学基金(60337020，60678023，59773017)资助项目。

件。作为新的光存储材料除了必须具备存储密度高，响应速度快，灵敏度高等优点外，还必须具备可重复使用、稳定性好、耐疲劳、易合成、易加工及成本低等优点。作为光信息记录材料，光学双稳态是材料应具备的基本特性。目前商品化的光盘记录介质包括磁光材料、相变材料和有机染料。磁光盘(MO)是利用磁记录介质的居里温度点和磁光克尔效应进行数据位的存取，它是磁存储技术和光存储技术结合的产物，仍然受限于磁存储的一些缺点。可擦写无机相变光盘(CD-RW 或 DVD-RW)利用的是记录介质在激光照射下在晶态与非晶态或一种晶态到另一种晶态的可逆变化来实现信息的写入与擦除。一次性有机染料光盘(CD-R 或 DVD-R)是利用激光照射到记录介质被吸收变热烧蚀光盘产生可读取的记录坑点。上述 3 种材料和记录方式的缺点都是光热型存储，由于靠激光加热介质产生物理或化学变化，速度不可能很快，需要的激光功率较高，不易实现并行存储。

14.1 光子型光存储的原理和类型

光子型光存储可以解决光热型存储的问题。光子型光存储利用的是物质吸收光子后电子能级跃迁、重新分布或化学键异构化等直接作用，使记录介质产生物理或化学变化而实现存储。光子型与光热型相比具有以下优点：①响应速度快(光反应的速度可以是纳秒级，皮秒级，甚至飞秒级)；②存储密度高(理论上信息存储可以达到分子水平，技术上可以达到纳米量级)；③存储方式多(可以是斑点式、矢量式、阵列式和全息式等)。下面简要介绍 4 种不同类型的光子型存储机制。

14.1.1 光谱烧孔光存储

光谱烧孔大致可分为两类，即光化学烧孔和光物理烧孔，这里主要介绍光化学烧孔[1]。

光化学光谱烧孔是指光反应分子以单分子分散在固体介质中，低温下，在激光诱导下发生具有位置选择性的光化学反应，引起在非均匀的宽带吸收光谱带上有选择性地产生一个均匀光谱孔。能发生这种现象的原因归结于光记录介质在微观上的不均匀性，即光活性分子处在不均匀的微观环境中，使其吸收频率存在微弱的差异，从而导致在一个非均匀的吸收带中，可用调谐激光烧出若干个均匀的窄带孔。如图 14.1 所示，1 为非均匀吸收带，2 为均匀吸收带。激光照射到非均匀吸收带上，发生光化学反应，即烧出一个孔，实

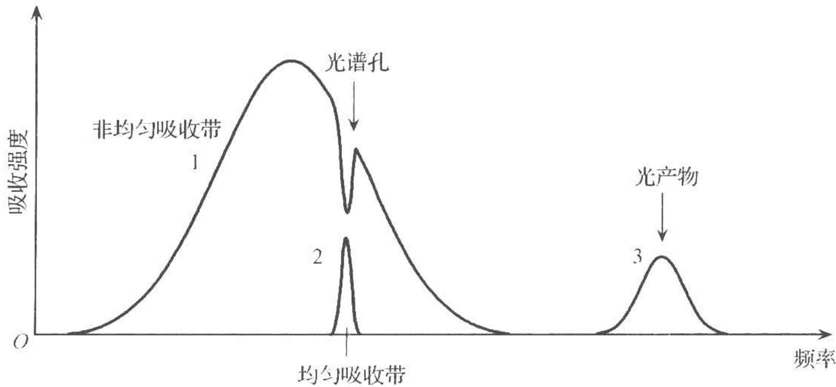


图 14.1　光化学光谱烧孔示意图

现信息记录，其光产物的吸收为3。这是一种高密度存储方式，可在原来的二维存储中增加一个频率维度，从而提高其光存储密度。

14.1.2 电子俘获光存储

电子俘获光存储是基于存储材料中的光诱导电子转移反应。这种材料至少包括两个具有不同的氧化还原电位的结构单元、原子、离子、分子或团簇，其中一个为电子给体(D)，另一个为电子受体或空穴(A 或 H^+)。其存储过程如式(14-1)和(14-2)所示：



$$D + A \underset{h\nu\ \text{或}\ \triangle}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} D^{+} + A^{-} \tag{14-1}$$



$$D + H^{+} \underset{h\nu'\ \text{或}\ \triangle}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} D^{+} + H \tag{14-2}$$

理论上反应是简单的，然而从实际要求而言，制备这类存储材料的最大困难是如何实现双稳态。也就是说正向的电子转移即信息写入过程需要光子的能量大于反向电子转移或擦除所需光子的能量，这种变化可用图14.2说明。E_D 为电子给体的基态，当被写入光($h\nu_1$)激发时，一个电子被一个光子从D的价带(E_D)激发到D的激发态(E_D^*)，在这个状态下，同电子受体发生联系，其电子转移速率常数为 K_{ET}。激发态电子在受体激发态(E_A^*)的较低振动能级通过热弛豫或荧光($h\nu_{f_2}$)到达其基态(E_A)，电子在这个状态下被俘获，该状态也叫做电子俘获态(E_T)，从而完成写入过程。读出过程是用另一束光($h\nu_2$)，其能量只能使被俘获的电子重新被活化至受体的激发态(E_A^*)较低振动能级，使受体的激发态能量低于给体的激发态能量，即 $E_A^* < E_D^*$。这样，当读出光取消后，被激发的电子以热或发射荧光($h\nu_{f_2}$)的形式返回到受体的基态 E_A，从而实现非破坏性读出。如果所用的读出光子能量($h\nu_3$)过大，则可将电子激发到激发态较高振动能级，使其同电子给体的激发态处于相同能量状态，即能量简并状态。结果该电子既可以回到 E_A，也可以通过电子反传到达 E_D^*，然后通过热弛豫或荧光($h\nu_{f_1}$)返回到 E_D，在这种情况下，写入的信息会被擦除。也就是说，如果用 $h\nu_3$ 读出，会形成破坏性读出，若 $h\nu_3$ 的能量密度足够大，则发生写入信息的全部擦除。因此，电子俘获光存储最理想的操作过程是用3束光：一是写入光($h\nu_1$)；二是读出光($h\nu_2$)；三是擦除光($h\nu_3$)。

在图14.2中还给出了电子俘获材料的导带能级(E_C)，无论是写入、读出还是擦除过程，若选用的光子能量过大，则有可能使处于价带的电子被激发到导带上，从信息存储的角度则未得到任何结果。由此可见，电子俘获光存储的写入、读出和擦除过程必须根据材

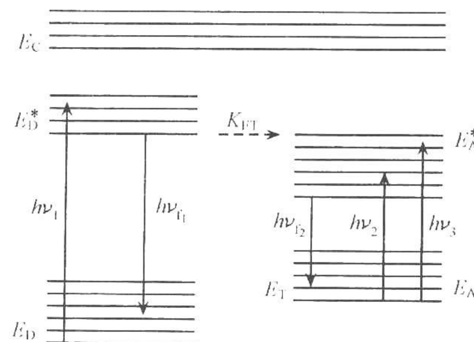


图14.2 电子俘获存储材料能级示意图

料的特性选用合适的、不同能量的 3 种光子。

14.1.3 光折变光存储

无机材料的光折变效应已经发现 30 多年，但对有机光折变材料的研究则开始于 20 世纪 90 年代，发展十分迅速[2]。这种材料的潜在应用很广，包括高密度光信息存储、光信息处理、神经网络以及联想存储器等。光折变效应的产生是基于物质的光物理或光化学过程。当一种电荷载体受到空间调制光强的作用时，产生一个空间电荷分配不均匀体系，光作用产生的电荷被捕获，从而达到电荷长期分离的目的。这种光诱导电荷分离，导致材料内部产生空间电荷电场分布，从而使材料的折射率发生空间调制变化，结果产生一种相位光栅效应，利用此效应可以达到光信息存储的目的。光折变存储主要应用于全息光存储技术中。

14.1.4 光致变色光存储

光致变色是指物质受到一定波长的光照射时，能够发生颜色变化，而在另一种波长的光或热作用下，又可以恢复到起始颜色的现象[3]。如式(14-3)所示，光致变色前后的 A 和 B 经过分子和材料设计，可以实现不同时间的双稳态，从超快响应的皮秒到室温下可达数年的双稳态材料都已有报道。



$$A \underset{h\nu' \text{或} \triangle}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B \tag{14-3}$$

光致变色是一种可逆的光化学反应，它是一种分子两种不同结构导致的吸收光谱差异。分子的这两种状态正好可以表示二进制中的 0 和 1。从信息存储的角度看，合适能量的光子作用到 A 上使其变为 B 即可完成存储过程，在另一种能量的光子或热的作用下所记录的信息可以被擦除。因此，光致变色材料适合于做可擦重写型光存储介质。

14.2 光子型光存储的记录方式

光子型光存储的优点是信息写入速度快和存储密度高。由于光反应时间可以达到皮秒级，甚至飞秒级，没有热作用过程，信息写入速度可以达到 1Tbits/s。存储密度理论上可以达到分子水平，实际达到的密度由记录体系，包括激光波长、物镜数值孔径、驱动装置和信号加工转换等过程所决定，在当前技术条件下，二维平面记录密度的极限在 10^{10} bits/cm^2。光子型光存储的记录方式主要有以下几种。

14.2.1 斑点式

斑点式是目前最常用的一种方式，即将激光通过一个圆形透镜（物镜），将其聚焦成为一个斑点，作用到记录介质上，靠光子与介质之间的相互作用完成信息记录。一个斑点即一个信息位，完成一个斑点后再去记录另一个斑点，由一定数量的斑点实现一个完整的信息记录。斑点的大小与激光波长和物镜数值孔径有关，波长越短，镜数值孔径越大，则斑点越小，从而使单位面积的信息密度增加。

14.2.2 矢量式

矢量式是从一个斑点扩展到一条线，是一种矢量并行体系，具有较高的带宽。这种矢量并行体系具有高记录密度和高处理速度的特点。它在数据并行处理和信息带宽方面比第一种方式有很大提高。这种矢量方式是通过激光一维列阵而实现的。

14.2.3 阵列式

阵列式是从记录一条线扩展为同时记录一个平面阵列。它通过激光二维列阵实现信息点记录，能满足大容量、高速度信息存储、传输和处理的要求。形象地说，这是一种"一目一页"的高智能方式，比逐字读出或"一目一行"方式更上一层楼。

14.2.4 全息光栅式

全息光栅式通过干涉的原理将信息以全息光栅的形式记录到存储介质中，通过角度复用、波长复用及偏振复用等方式，可以在记录介质的同一位置多次记录信息，因而是一种多维存储方式，其存储密度可以比二维平面存储密度高 2～3 个数量级。

14.3 有机和生物分子光致变色材料用于光存储

具有光、电功能的有机分子，其性质可以通过改变其分子结构、取代基效应和外场作用等因素而得到优化，分子间的相互作用和分子间有序的聚集也将比孤立的或无序的分子提供更多的功能性质。光子作为信息和能量载体具备许多独特的可控性质，如：能量、波长、相位、偏振以及并行传输与处理等特点。有机分子与光子的相互作用，导致有机材料的许多物理化学性质的变化，如：吸收、折射、荧光、导电性、氧化-还原电位、介电常数及光学非线性等。与无机光子材料相比，有机光子材料还具有的另一个优点在于它的易修饰性（通过分子设计、合成与优化，可以明显改进材料的性能）以及易合成、成本低（如同市售 CD 光盘）的优点。正是由于有机光子材料的多样性，使得有机材料的发展突飞猛进，为基础研究和开发应用创造了广阔的前景。

有机光致变色材料是一类具有实际应用背景的光子材料，它在许多重要的光子器件，包括光引发的分子开关，光信息存储，光限幅等领域中都有着广阔的应用前景。有机光致变色光存储材料当前的研究重点在于寻找具有高耐疲劳性能和稳定的写入和读出态。真正有实际应用前景的光致变色材料应具备下列条件：①有良好的抗疲劳性能——允许写入/擦除循环重复很多次。②热稳定性好，能在室温下长期保存信息。③灵敏度高，能快速实现写入和擦除操作。④能与商品化半导体激光器匹配使用。⑤能实现非（或低）破坏性读出。⑥溶解性能好，能在高分子介质或无机固体中能保持其光致变色性，以便于用旋转涂布等方法制作记录层。⑦呈色体和无色体的吸收光谱没有重叠。能够完全满足这些要求的材料目前还没有找到，但随着有机合成和分子设计水平的提高，相信会找到合适的材料。

常见的有机光致变色材料有螺环体系、俘精酸酐、二芳基乙烯和偶氮苯等，它们的结构和性质在本书第 10 章有详细的描述。这里补充介绍一种生物分子光致变色材料——

细菌视紫红质。

细菌视紫红质(bacteriorhodopsin,简称菌紫质或 BR)是一种从微生物嗜盐菌(halobacterium salinarum)中提取的光敏蛋白质,因在结构上与动物视网膜上的感光蛋白视紫红质(rhodopsin)非常相似而得名。BR 的生物功能是光驱动质子泵,即它能利用光能驱使质子跨膜输运,在细胞膜两侧形成重要的质子电化学梯度,细胞应用储存于梯度中的能量合成 ATP 和完成其他需要能量的生命过程,即 BR 是一种光能转换器。这是除植物以叶绿素为基础的光合作用外,人们所知道的第二种光合系统。BR 是嗜盐菌紫膜中唯一存在的一种蛋白质,相对分子质量 26 000,由 248 个氨基酸和一个生色团——视黄醛组成。氨基酸链形成 7 次折叠的跨膜 α 螺旋,视黄醛通过质子化席夫碱基连接到 G 螺旋的第 216 号赖氨酸上。7 个跨膜的 α 螺旋以环形方式排列,视黄醛分子夹在其中。BR 在紫膜中以 3 个分子为单位组成三聚体,形成二维六角形晶格结构,这种结构使得它的性能非常稳定。

BR 在黄绿光激发下,可以有效地建立起一个光循环过程。首先引发的是生色团的快速光异构化(3 ps),接着引起蛋白质结构的一系列变化,这些结构的变化反映到样品吸收特性的变化上。在这个过程中同时伴随有电信号产生,质子被从膜内侧泵出到膜外侧。在生理条件下,这些变化在 10 ms 内完成,返回 BR 初态。许多实际的应用都是利用了 BR 这一独特的光循环过程。图 14.3 给出了一个比较公认的 BR 光循环模型[4]。根据光循环中各中间体出现的先后次序,依次将其命名为 J、K、L、M、N 和 O 等,并在脚标上以纳米为单位标出其吸收光谱峰值。各中间态的寿命与温度有很大的关系,降低温度可以延长各中间体的寿命,如中间体 K 在 90K 温度下是稳定的,M 中间体在 208K 温度下稳定。如果在 BR 光循环进行到 O 态的时候,用另外一束 O 态吸收波长的光(红光)照射样品,就会产生一个新的分支光循环,即 O→P→Q,这时就会产生一个在室温下稳定的 Q 中间态。Q 态在室温下可以稳定几年,在紫光照射下它可以迅速返回 BR 态。这一发现为 BR 在室温下实现双稳态,用作光信息存储材料创造了很好的条件。

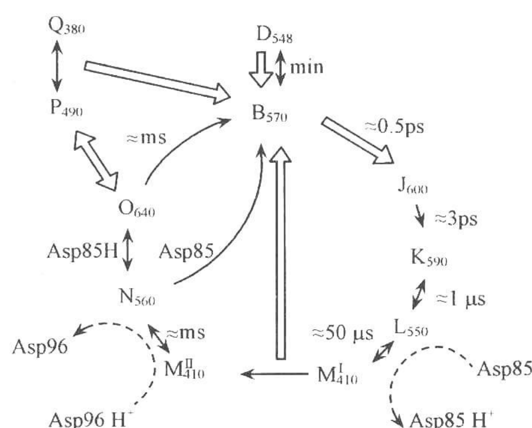


图 14.3　BR 的光循环模型

粗箭头表示光激发过程;细箭头表示热弛豫过程;虚线箭头表示质子运动过程

BR 作为一种生物分子光致变色材料,目前主要是利用光循环中 BR 和 M 态之间的转换,用于动态全息记录介质和非线性光学信息处理材料。BR 同时具有高空间分辨率($>$5000 线·mm^{-1}),高量子效率(64%),高感光灵敏度(10^{-3} mJ·cm^{-2})和高重复使用

次数($>10^6$)的优点,这是其他光致变色材料难以比拟的。限制其使用的主要问题是M中间体的寿命在室温下不够长。不过目前已通过基因工程和生化手段对BR分子中的某些氨基酸进行修饰或替换得到的BR变种(如D96N,D85N等),在光学性能方面有了很大的改善,例如已能将M态的寿命在室温下延长至数分钟,甚至几个月。国外已有公司出售不同M态寿命的系列产品。利用分支光循环产生的Q态可以实现室温下信息的稳定存储,但Q态的量子转换效率很低(约0.02%),要产生足够数量的Q态,需要的激光能量大,不利于降低器件的功耗,因此,如何提高Q态的量子转换效率是目前研究的一个关键问题。

BR有可能在技术上获得应用,主要依赖于以下两个方面的重要特性。一是BR具备材料上的耐用性和可塑性,如耐高温、耐干燥、抗强光、抗疲劳,可与高分子聚合物复合,制成大面积高质量的光学薄膜或均匀透明的立方体,可以通过化学修饰或基因工程的方法控制M中间态寿命等;二是BR具有一系列独特和优越的光物理性质,如原初光反应量子效率高、重复使用次数多、存在分支光循环、可在室温下实现双稳态以及具有超快光电响应信号等。目前,技术上要解决的主要是生物分子器件与常规系统的接口问题。BR在高密度光存储和光信息处理方面的应用是近年来发展比较快的一个研究方向。德国马尔堡大学Hampp教授研制出了基于BR生物薄膜记录介质的无损检测全息干涉计量仪,这是第一台利用BR的商用化仪器。他们还把这种BR薄膜应用到了光示波器的显示屏。将BR混合到油墨中制成的生物色素油墨,可以用于防非法拷贝的重要文件打印。

三维存储(或称体相存储)是提高数据存储密度的一种有效方法,它采用的是多页面存储技术。每个页面是一个二维存储面,存储面密度不很高(10^8 bit·cm^{-2}),技术上容易实现,但由于在一个小的立方体内有很多页面(1000页·cm^{-1}),因此单位体积的存储密度可以很高(10^{11} bit·cm^{-3})。美国锡拉丘兹大学Birge教授的研究小组致力于BR三维光存储器的研究和开发,其核心是利用BR分支循环中长寿命的Q态,采用两种不同波长的双光束进行数据的并行写入和读出[5]。第一束激光被称为选页光(黄绿光),它用来激活BR立方体内要写入或读出数据的很薄的一个平面区域,第二束激光称为数据光(红光),它与选页光正交,经空间光调制器并行加载要写入的信息。只有在黄绿光和红光交叉的样品区域才能产生Q态,而其他地方仍保持BR态。利用Q态与BR态大的差异吸收就可以进行数据的读出。Birge小组研制的BR三维光存储器能在1cm×1cm×3cm的立方体内存储10 Gbit数据。大约每10^4~10^5个BR分子存储一个bit的信息,离BR的存储密度极限(几个分子存储一个bit的信息)还很远。

BR从发现到现在已有30多年的历史,人们对它的特殊分子结构和生理功能进行了广泛而深入的研究,试图从这种简单的光能转换系统中找到与光合作用和视觉过程的某些联系。人们逐渐认识到,经过自然选择和进化的这种光敏蛋白质分子具有许多奇特和优良的光学和光电性质,特别是近年来基因技术的应用,使BR产生了“第二次进化”,可以在不丧失BR固有的优点(如对热和化学的稳定性、可反复使用)之外,获得光学和电学性能更加优异稳定的变种。BR被认为是将基因技术运用于纳米生物分子材料进行材料设计和制作的第一个样品。因而,近年来将其应用于光信息存储和处理的研究蓬勃发展。但是,从总体发展水平来看,BR在分子电子器件和光信息存储与处理方面的应用研究,国际上还处于开始阶段。这主要是由于BR的化学修饰、基因改性、薄膜制备等工作近几

年才有了较明显的进展，对 BR 光循环特性的认识也逐步趋向深入，许多新的有价值的中间态及分支态被发现。BR 一些新的特性和应用有待人们进一步的研究和开发。

14.4 可擦重写光致变色光盘

有机光致变色材料作为可擦重写记录介质，至少需要两个波长的激光进行信息的写入、读出和擦除，其中一个波长（如 650nm 红光）用于信息写入和读出，另一个波长（如 405nm 紫光）用于信息的擦除。1995 年，樊美公等用吡咯取代俘精酸酐光致变色材料研制成功了光致变色光盘样盘[6]。1994 年，Yokoyama 等用吲哚类俘精酸酐研制成功了光盘样盘[7]。他们的光盘结构如图 14.4 所示，与普通光盘不同的是记录层为光致变色材料，该记录层的制备是可擦重写光致变色光盘的关键，除了所用的光致变色材料的性能要满足第 14.3 节的条件外，膜层的制备也有很高的要求。

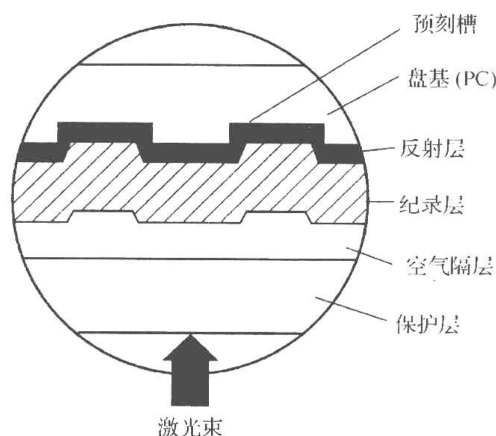


图 14.4 可擦重写光致变色光盘结构

记录膜层常用的制备方法有：①甩胶涂布法。即将有机光致变色材料和适当的高分子介质如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）等溶于适当的有机溶剂中，用甩涂的方法使其涂于盘上。这种方法设备简单，很容易操作，但均匀性不好。②真空蒸镀法。在高真空的环境中加热，使光致变色材料蒸发，从而均匀地涂于盘基上。该方法所得盘片均匀性较好，但设备要求高。

对于光盘，一个基本要求是最低反射率＞10％，对比度＞25％。为此必须考虑以下几个问题：①膜厚。处于擦除态和写入态的记录膜层对读出光的吸收是不同的，因而反射率也不同。吸收强弱除了与材料的吸收系数有关外，还直接与膜厚有关，因此记录层厚度是关键技术指标，对不同的光致变色材料，所要求的膜层厚度不同。②光盘结构。光致变色光盘由记录层、反射层、保护层和盘基等部分构成。保护层主要起保护作用，其次是通过光学匹配，达到增反和消反以提高对比度。③封盘。目的在于对制备好的光盘进一步保护和加固。为了避免环氧树脂胶与有机材料之间的互相作用，可以加厚反射层，实现记录层与环氧树脂胶的良好隔离。

14.5 双色光致变色材料双波长光存储

随着光存储技术的不断发展，在二维平面上要不断缩小记录光斑尺寸，提高存储密度已经很困难。如果在二维平面的基础上再增加一维（或多维）其他物理量信息，则存储密度、存储容量可以成倍增加。使用多波长记录/读出信息是提高存储密度的一种有效方法。全息存储中利用不同波长的布拉格衍射角不同，可以在晶体的同一空间存储多幅图像，但它使用的是同一种材料的晶体，而且技术上实现起来比较复杂。在平面上制备多种不同感光特性的感光材料的复合薄膜，并用多种波长进行记录/读出是一种简单而行之有效的方法，但它对材料的合成要求很高，要求各材料的吸收峰尽量分开，以减少相互间的串扰，而且最好是可擦重写材料。

利用两种或多种光致变色材料可以构成多层多色介质光盘[8,9]，即盘上有两个或多个记录层，每一记录层为一种光致变色材料，分别用相应波长的激光来激发每一层感光材料实现数据存储，并用相应波长激光读取信息。这种多层多色介质光盘，实际上是三维体存储的一种，选用不同材料是为了减少各层之间的相互串扰。一层多色介质光盘，即将不同光致变色材料混合均匀后制成薄膜，是真正意义上的多波长应用技术。不同取代基的俘精酸酐因具有呈色体波长可调节，室温下双稳态热稳定性好，抗疲劳性较好等特性，成为一类有性能较优良的可擦重写光子型存储材料。这里介绍用两种不同俘精酸酐材料混合制成的单层双色薄膜样品的光致变色吸收光谱以及呈色体在双波长激发下吸收光谱的变化。根据此结果，对该样品进行了双波长图像光存储实验[10]。

两种不同取代基的俘精酸酐化合物，一种是1,2,4-三甲基-5-苯基-3-吡咯甲叉（异丙叉）俘精酸酐，简称俘精酸酐1，另一种是对-*N*,*N*-二甲基胺苯基-2-甲基-3-噁唑甲叉（异丙叉）俘精酸酐，简称俘精酸酐2。它们的光致变色光化学发生反应过程如图14.5所示。其无色体（1a和2a）在紫外光照射下发生环合反应，由开环结构变成闭环结构，形成呈色体（1b和2b）。呈色体在各自对应可见光波长的照射下，可发生环开反应，由闭环结构变成开环结构，重新返回无色体。a和b构成该类化合物的两种光学双稳态，无色体a可用作二进制态1，呈色体b可用作为二进制态0。取1.3mg的1a和1.3mg的2a溶解于2mL 10%（质量百分比）的PMMA环己酮溶液中。将溶液均匀涂布于ϕ25mm的K9光学

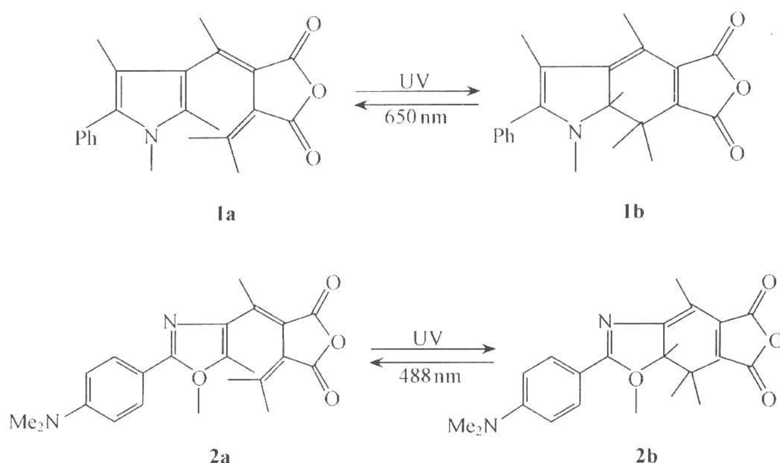


图14.5 俘精酸酐1和俘精酸酐2的化学式和光致变色反应

玻璃表面，在空气中晾干后，制成厚度约为 20μm 的双色俘精酸酐/PMMA 复合薄膜材料。

在日本岛津 UV-3101PC 型紫外-可见-红外分光光度计上分别测量俘精酸酐 1 和俘精酸酐 2 呈色前后的特征吸收光谱。1b 的最大吸收峰在 710nm，2b 的最大吸收峰在 510nm。双色俘精酸酐/PMMA 复合薄膜呈色前(1a+2a)显淡黄色，经紫外光照射后，变为呈色体(1b+2b)，显深红色。若先用半导体激光(650nm)照射呈色体，1b 返回到 1a，而 2b 不变，样品呈现出淡红色成为 1a+2b。此时再用氩离子激光(488nm)照射，2b 也返回到 2a，样品重新回到无色体(1a+2a)，这个操作顺序我们称之为褪色过程 1。若先用氩离子激光照射呈色体，则先发生 2b 到 2a 的转变，1b 不变，呈现淡绿色(1b+2a)。然后再用半导体激光照射，1b 也返回到 1a，样品变回无色体，这个操作顺序我们称之为褪色过程 2。

图 14.6 是俘精酸酐 1b 和 2b 以及二者复合 PMMA 薄膜的吸收光谱。1b 的吸收峰在 710nm，2b 的吸收峰在 510nm。可以看到复合 PMMA 薄膜在可见光区域有两个明显的分立峰，红光区域对应 1b，蓝绿光区域对应 2b，但二者在 550～620nm 之间有较大的吸收重叠，因此记录和读出光应避免使用该波长范围的光。为了与常用激光器波长匹配，并尽可能减少 1b 和 2b 在记录和读出波长上的吸收串扰，这里分别使用了 488nm 氩离子激光和 650nm 半导体激光作为记录光源。可以看到，1b 和 2b 在 488nm 和 650nm 处的吸收相差较大，可以产生最佳的记录读出效果。

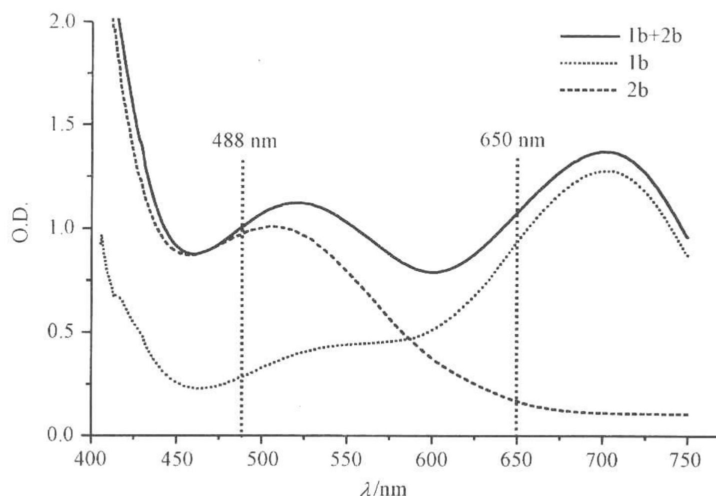


图 14.6　俘精酸酐 1b 俘精酸酐 2b 及二者复合 PMMA 薄膜的吸收光谱

复合薄膜呈色体褪色过程 1 的吸收光谱如图 14.7(a)所示，褪色过程 2 的吸收光谱如图 14.7(b)所示。从图 14.7(a)中可以看出，用 650nm 的光照时对俘精酸酐 2b 分子几乎没有影响，即 488nm 处吸收变化很小。此结果与图 14.6 光谱相符，即在 650nm 处 2b 的光密度只有 0.167。这保证了红光记录信息对蓝光记录信息影响非常小。从图 14.7(b)可以看出，先用 488nm 激光照射后，650nm 处也发生了较大的吸收变化，即一部分 1b 分子在蓝光作用下转换为 1a。这与图 14.6 光谱也相符，即 1b 在 488nm 处光密度达 0.285，确实有较大的吸收。因此蓝光记录信息会对红光记录信息产生一定的影响。但若能控制好蓝光的曝光量，即在保证蓝光记录信息对比度的基础上，尽量减少曝光量，以减小对红光记录信息的影响，可以将串扰降低到最小。

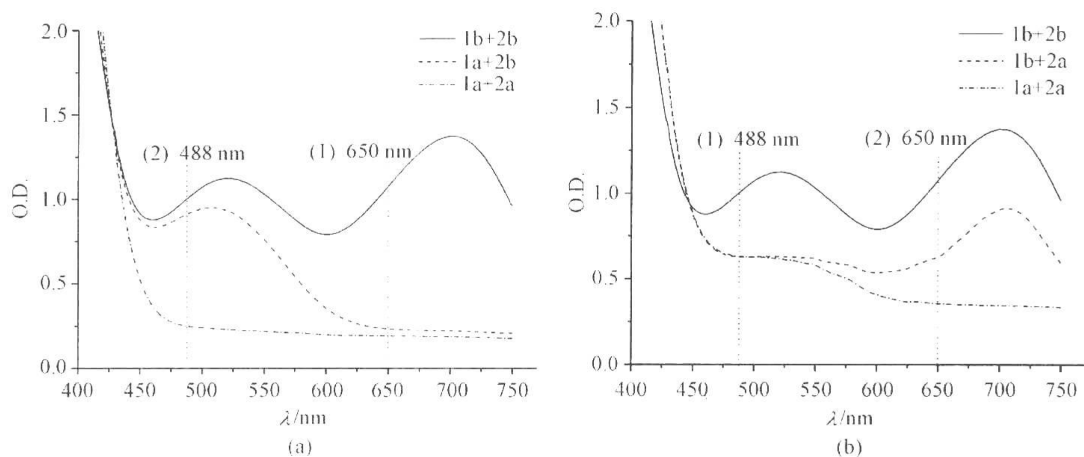


图 14.7 俘精酸酐复合薄膜褪色过程 1(a)和褪色过程 2(b)的吸收光谱变化

双波长图像光存储实验过程如下:先用 650nm 半导体激光器(功率 40mW),经扩束后入射到平面图案上(十字),然后经过一个透镜将该图案缩小到样品薄膜上。然后再用 488nm 氩离子激光器(功率 100mW),从另一个方向以同样的光学装置,在样品的同一位置上投射另一幅图案(五角星)。两束激光在样品薄膜上的光斑直径为 4mm,650nm 激光的曝光时间为 90s,488nm 激光的曝光时间为 10s。薄膜上记录的图案分别用不同颜色的发光二极管读出,用数码相机拍摄。图 14.8 是分别用蓝、红、白 3 种不同颜色发光二极管读出的结果。与吸收光谱分析一致,可以看出:红光对俘精酸酐 2 所存储的信息(即蓝光记录的五角星)影响很小,用蓝光读出时看不到红光记录的“十”字。而蓝光对俘精酸酐 1 所存储的信息(即红光记录的“十”字)有一定的影响,在用红光读出时可以看到非常微弱的五角星,但由于曝光量控制的好,串扰非常小。若用白光读出,则五角星和“十”字都可以读出。

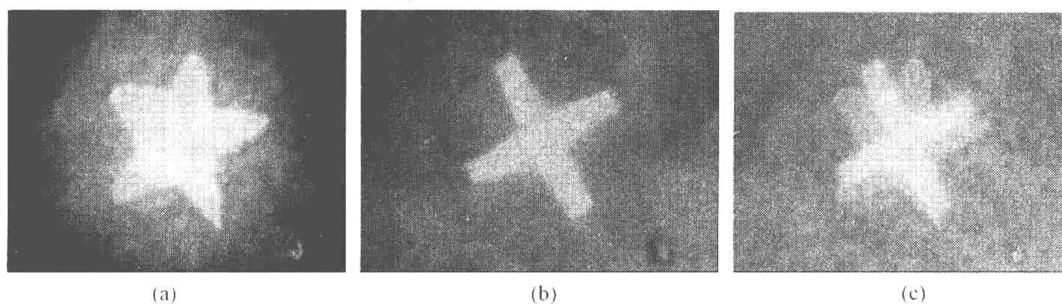


图 14.8 在双色俘精酸酐复合薄膜上用双波长记录图像后,
用不同颜色发光二极管读出的结果
(a) 蓝光读出;(b) 红光读出;(c) 白光读出

实验证明用两这种俘精酸酐复合薄膜材料可用于双波长图像光存储。通过控制两个记录光的曝光量,可以使存储的两幅图像各自具有较好的对比度,并且相互串扰很小。双色光致变色材料呈色体的吸收峰分离得越远,交叉重叠区域越小,则串扰越小,进行双波长图像存储的效果越好。

14.6 光致各向异性用于光存储

光致变色材料在制备成薄膜或块状记录介质时，由于分子在介质内是随机排列的，它的光学特性(这里主要指吸收和折射)通常是各向同性的。但是当用线偏振的激光去激发材料产生光致变色反应时，由于极化电场的特定取向，使生成物分子在空间有一定的取向排列，相当于在介质内诱导出了一个沿激发光偏振方向的光轴，从而使介质的宏观光学特性不再是各向同性的，而是与检测光的偏振方向有关，这种现象称为光致各向异性。通常光致各向异性材料呈现单轴晶体的性质，相应的包括光致二向色性和光致双折射。大多数材料都是二者兼有，只是一种占主导地位，并且在不同波长光的读出下，二向色性率和双折射率的大小与比值不同。

材料的光致各向异性可以被广泛应用于光开关、光显示、全息干涉计量、空间光调制器、光图像处理及光信息存储等光学领域。这里我们主要介绍光致各向异性在光存储中的应用。

光致各向异性在光存储中的应用是基于对光的偏振特性的利用。为了说明这一点，请看下面这个实验[11]。实验中使用的是吡咯俘精酸酐/PMMA 薄膜，呈色体的吸收峰在 626 nm，无色体的吸收峰在 373 nm。先用紫外光对样品进行呈色，然后用 He-Ne 激光在样品上记录上 4×4 点阵。在记录过程中，He-Ne 激光的偏振方向是有变化的，其中有的记录点是用垂直偏振光激发的，有的是用在 45°偏振光激发的，各点的激发光偏振方向如图 14.9(a)所示。

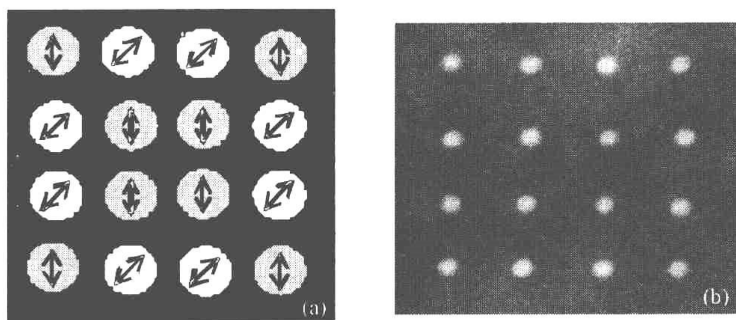


图 14.9 (a)点阵中各点的激发光偏振方向分布；(b)自然光下直接读出的结果

记录点读出时，有两种方法。第一种是直接用非偏振的自然光读出，结果如图 14.9(b)所示，16 个点被同时读出，反映不出记录时光的不同偏振状态。第二种方法是偏振检测。此时将样品放在一对偏振方向相互正交的起偏器和检偏器中间，通过转动样品改变样品的光诱导光轴与起偏器偏振方向的夹角，可以读出不同的点阵图案。如图 14.10 所示，当样品光诱导光轴与起偏器偏振方向的夹角为 0°时，只读出图(a)的点阵图案，这些点是用 45°偏振 He-Ne 激光记录的，0°偏振 He-Ne 激光记录的点被消光。当样品光诱导光轴与起偏器偏振方向的夹角为 45°时，则只读出图(b)的点阵图案，这些点是用 0°偏振 He-Ne 激光记录的，而 45°偏振 He-Ne 激光记录的点被消光。这样，通过材料的光致各向异性就可以把光的偏振特性进行利用，在原来只是用光强进行信息编码、记录和读出的基础上再增加一个偏振信息编码、记录和读出机制，从而可以提高信息的存储密度和容量。

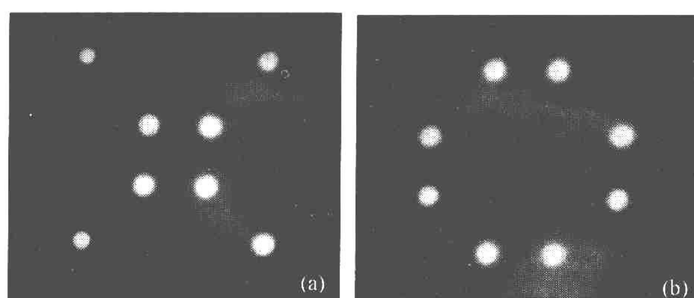


图 14.10 样品放在一对正交偏振器中间读出的结果

样品光诱导光轴与起偏器偏振方向的夹角分别为(a) 0°;(b) 45°

利用材料的光致各向异性进行偏振复用信息存储的方式有两种，一种是点式存储;另一种是全息存储。点式偏振复用存储的例子如下[112]:所用的材料为 BR 薄膜，BR 在可见光飞秒激光作用下，通过双光子吸收过程会生成一个在室温下稳定的产物(称其为 F 态)而不再进行光循环的过程，此时样品由紫色变为青色，但这种颜色变化是不可逆的，即 F 态不能再回到 BR 初始态。因此，利用 F 态可进行一次写入多次读出(WORM)光存储。F 态的一个重要特点是在线偏振飞秒激光激发下，可以产生很强的光致各向异性，因而有利于偏振复用存储。偏振复用记录过程如下:设第一组二进制编码数据使用水平(0°)偏振飞秒激光记录，有激光打点的地方为"1"，没激光打点的位置为"0"。第二组二进制编码数据使用 45°偏振飞秒激光在第一组记录过的地方再记录一次，因而在同一空间位置记录了两组数据。读出的过程如下:将记录数据的 BR 薄膜放在一对偏振方向相互正交的起偏器和检偏器中间，当样品光诱导光轴与起偏器偏振方向的夹角为 45°时，读出第一组数据，如图 14.11(a)所示;当样品光诱导光轴与起偏器偏振方向的夹角为 0°时，读出第二组数据，如图 14.11(b)所示。由于 F 态具有很强的光致各向异性，两组数据读出时没有产生任何串扰。

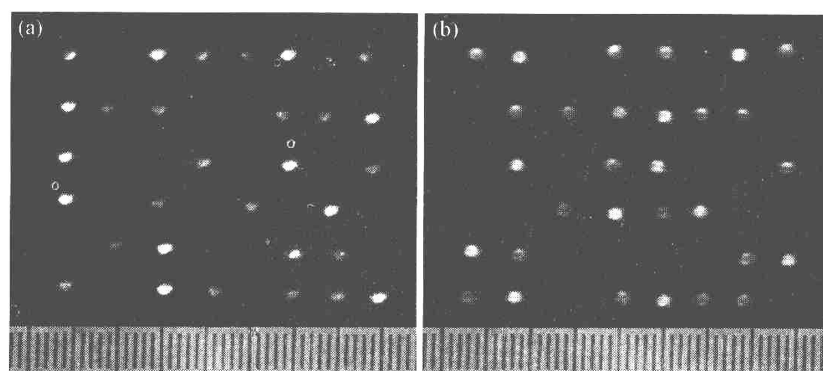


图 14.11 利用 BR 薄膜 F 态进行点式偏振复用存储的结果

(a) 第一组数据读出结果(45°);(b) 第二组数据读出结果(0°)。图下方刻度尺每小格代表 10 μm

全息偏振复用存储的原理是利用材料的光致各向异性来记录偏振调制光栅。普通全息记录材料只能记录强度调制光栅，这要求物光和参考光的偏振方向必须相同或者至少具有相同的偏振分量。当物光和参考光的偏振态正交时(包括两个相互垂直的线偏振光，以及一个是左旋圆偏振光另一个是右旋圆偏振光两种情况)，它们不能形成强度干涉条

纹,即干涉场各处的光强都相等,因此对于各向同性的记录介质,无法记录全息图。而对于光致各向异性的记录介质,由于干涉场的偏振态在空间仍是周期性调制的,它会引起分子电偶极矩取向的周期变化,从而可以记录下包含偏振信息的偏振调制光栅。当以偏振光再现时,再现光的振幅、相位及偏振都会被偏振全息图调制而形成具有偏振特性的衍射像。若以两正交的线偏振光进行全息记录,当用该参考光再现时,则衍射光为与再现光垂直的线偏振光。若以正交的圆偏振光进行全息记录,当以与原参考光再现时,则衍射光为旋转方向与再现光相反的圆偏振光。正交偏振全息记录的优点是可以实现散射噪声与衍射像偏振态的分离,从而可以提高再现衍射像的信噪比。

全息偏振复用存储的具体实例如下[13]:实验使用的是一种全氟二芳基乙烯/PMMA 薄膜,其分子结构和光致变色反应式如图 14.12 所示。其无色体(1a)的吸收峰在 320 nm,呈色体(1b)的吸收峰在 593 nm。实验前先用紫外光将样品呈色,然后用 633 nm 的 He-Ne 激光记录和读出全息图。全息实验装置如图 14.13 所示,该系统可以同时进行偏振复用和角度复用实验。

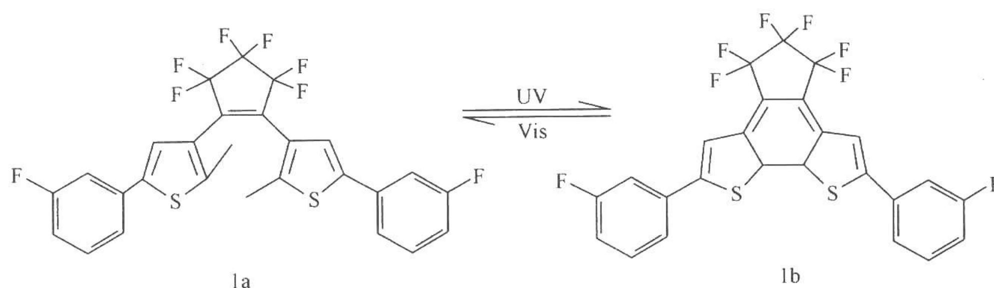


图 14.12　二芳基乙烯分子结构和光致变色反应

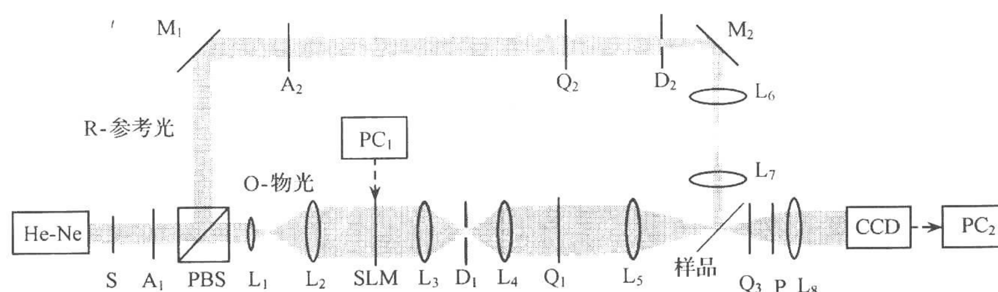


图 14.13　偏振复用/角度复用全息光存储实验光路

S:快门;A_1,A_2:连续可调衰减片;PBS:偏振分光棱镜;L_1~L_8:透镜;P:偏振片;

D_1、D_2:小孔光阑;Q_1~Q_3:1/4 波片;M_1,M_2:反射镜;O:物光;

R:参考光;SLM:空间光调制器

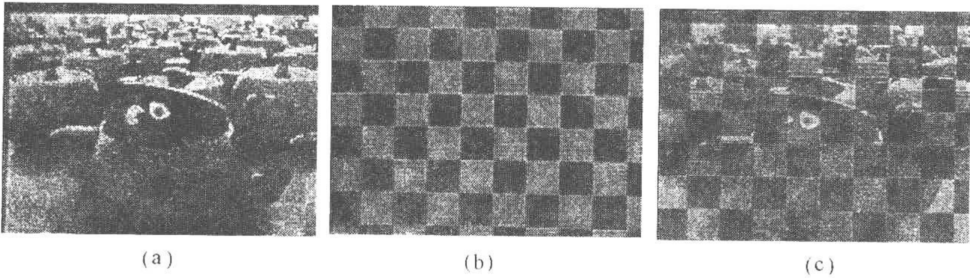
He-Ne 激光器输出的是非偏振的激光,它被偏振分光棱镜 PBS 分成水平偏振的物光和竖直偏振的参考光。物光路中透镜 L_1、L_2 组成扩束准直器。空间光调制器 SLM 位于傅里叶变换透镜 L_3 的前焦面,通过计算机 PC_1 来加载数据图像,物光经过 SLM 后变为竖直偏振光。光阑 D_1 位于 L_3、L_4 组成的 4f 系统频谱面上,用来滤掉高阶衍射光。透镜 L_5、L_8 构成另一个 4f 系统,样品放置在其共焦面上,用来存储傅里叶变换全息图。CCD 的光敏面位于 L_8 的后焦面上,L_8 前的偏振片 P 用来选择性地读出偏振复用的再现像。参考光路中透镜 L_6、L_7 构成一个 4f 系统,反射镜 M_2 和样品分别位于 L_6、L_7 的焦平面

处，可用来进行角度复用实验。物光、参考光与样品法线的夹角均为45°。Q_1，Q_2，Q_3 为1/4波片，用来改变物光、参考光和衍射光的偏振状态。快门S控制记录曝光时间，连续可调衰减片 A_1 和 A_2 配合用来调节物光、参考光和读出光的光强。

我们分别研究了线偏振光复用和圆偏振光复用两种情况，实验条件如表14.2所示。在线偏振光复用实验中，由于衍射光都是线偏振的，光路中的 Q_3 不用。当偏振片P的偏振方向与水平方向成90°、0°和45°时，可分别读出同线偏振光记录的图像、正交线偏振光记录的图像和两幅图像的同时再现像。在圆偏振光复用实验中，偏振片P的偏振方向与水平方向成0°、90°和45°时，可分别读出同圆偏振光记录的图像、正交圆偏振光记录的图像和两幅图像的同时再现像。图14.14是圆偏振光复用实验的再现结果，其中(a)是偏振片P置于水平方向时得到的同向圆偏振记录全息图的再现像；(b)是偏振片P置于垂直方向时得到的反向圆偏振记录全息图的再现像；(c)是偏振片P位于45°时两幅全息图同时再现出来，这时二者相互串扰。

表14.2　两种不同偏振复用方式下的实验条件

<table>
<tr><th>偏振复用方式</th><th>记录方式</th><th>物光偏振态</th><th>参考光偏振态</th><th>再现读出光偏振态</th><th>衍射光偏振态</th><th>衍射光通过 Q_3 后的偏振态</th></tr>
<tr><td rowspan="2">线偏振光复用实验</td><td>同线偏振记录</td><td>↕</td><td rowspan="2">↕</td><td rowspan="2">↕</td><td>↕</td><td></td></tr>
<tr><td>正交线偏振记录</td><td>↔</td><td>↔</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="2">圆偏振光复用实验</td><td>同向圆偏振记录</td><td>↺</td><td rowspan="2">↺</td><td rowspan="2">↺</td><td>↺</td><td>↔</td></tr>
<tr><td>反向圆偏振记录</td><td>↻</td><td>↻</td><td>↕</td></tr>
</table>



(a)　　　(b)　　　(c)

图14.14　圆偏振光复用实验的再现结果

(a)同向圆偏振记录全息图的再现像(偏振片P位于水平方向)；(b)反向圆偏振记录全息图的再现像(偏振片P位于垂直方向)；(c)两幅全息图同时再现出来(偏振片P位于45°)

将偏振复用与角度复用结合起来可以进一步提高全息存储的容量。图14.15是在全氟二芳基乙烯/PMMA薄膜上存储的实验结果。其中横轴是角度复用机制，复用了3个角度，在每一个角度上又进行了圆偏振光复用，即纵轴为偏振复用机制。这样我们就实现了6幅全息图的记录和再现。可以看出，6幅全息再现像之间基本无串扰。

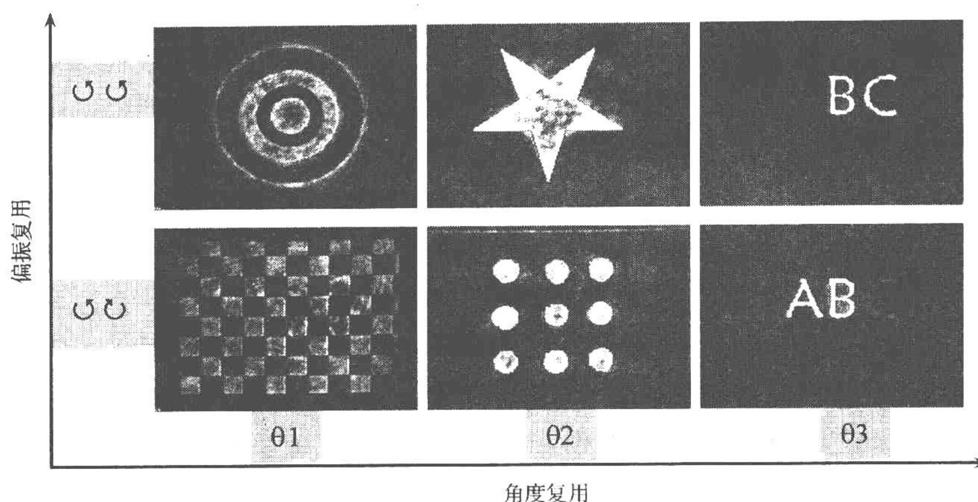


图 14.15 偏振复用与角度复用结合起来的混合复用实验结果

14.7 双光子三维光存储

目前使用的光盘,其二维的属性必然限制其信息存储容量。所以,从长远发展角度来讲,三维或多维存储代表着光存储的发展方向。三维光存储将存储空间由二维延伸到三维,可以大大提高信息容量,并能同时进行并行存储与数据检索,增加了数据读写速度。三维光存储主要包括以下 3 种技术是:全息技术、光谱烧孔技术和双光子技术。每种技术都有各自的优缺点。全息技术要求材料的光折变效应要强,光谱烧孔技术要求低温,而双光子技术要求材料有高的双光子吸收系数。3 种技术的关键都是材料,下面重点讨论双光子三维光存储的原理与材料。

14.7.1 双光子三维光存储原理

双光子吸收过程的理论创建于 20 世纪 30 年代。1989 年,Rentzepis 提出了双光子三维光存储模型[14],从根本上超越了二维光存储的一些限制。这里首先对双光子吸收过程做一简要介绍。

通常情况下,当一束不强的光通过一个对该波长有吸收的分子时,物质对光的吸收是线性的,即符合朗伯—比尔定律,$A=\varepsilon cl$,其中 A 是物质的光密度,ε 是摩尔消光系数,c 是溶液浓度,l 是光程,物质对光的吸收 A 与光强无关,只与材料自身的属性有关。但当一束强激光束通过这样的分子时,物质对光的吸收就不再是线性的,而是非线性的,光吸收除了与材料自身的属性有关外,还与光的强度有关。这是因为出现了不可忽略的多光子吸收。一般来说,所有的物质都有多光子吸收,只是当光功率不强时,其效率极低,很难检测,通常不予考虑。但是,当光强增大到一定的阈值时,就会出现明显的双光子及多光子吸收现象。多光子阶数越高,发生的概率越低,需要的阈值光强也越大,一般情况下只考虑双光子吸收过程。

一些对单光子不吸收,不能实现电子态跃迁的分子,在强激光作用下,有可能通过同时吸收两个单光子来实现电子态的跃迁,这个过程被称为双光子吸收。双光子吸收有两

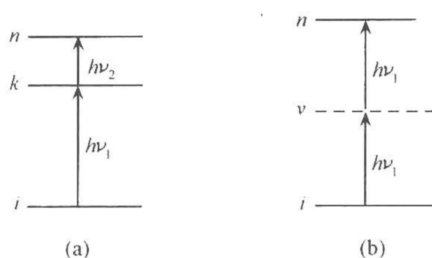


图 14.16　双光子吸收的两种途径

种可能的途径，如图 14.16 所示。

第一种双光子吸收过程称为分步或有序双光子吸收，如图 14.16(a)所示。这种情况下每个单光子的吸收都是允许的。第一个光子($h\nu_1$)将分子由基态激发到 k 能级或 k 态，k 是个实际存在的状态，是可以检测的。第二个光子($h\nu_2$)将分子从 k 态激发到 n 态。在分步双光子吸收过程中，第一个光子的吸收可以使分子处在一个允许的能级上。第 14.3 节介绍的 BR 分子产生的 Q 态即为分步双光子吸收过程，其中第一个光子(黄绿光)将 BR 分子激发到 O 态，第二个光子(红光)将 O 态激发到 Q 态，为了提高双光子吸收效率，第二个光子相对第一个光子有几毫秒时间延迟。

第二种双光子吸收过程称为单步双光子吸收，如图 14.16(b)所示。这种情况下单光子吸收是不允许的，因为单个光子的能量小于分子从基态到第一允许电子态所需要的能量。图 14.16(b)中所画的 ν 是一个假想的虚拟态，实际是检测不到的。但是当激发光子密度达到一定的阈值，并且两个光子的能量之和大于跃迁所需要的能量时，分子会一次同时吸收两个这样的光子，使分子跃迁到第一允许激发态——n 态。要使激发光子密度达到双光子吸收阈值，可以采用直接将一束光强聚焦到样品的一点上实现，也可以用两束光在样品中交汇，只有在二光束交叠的尺寸内的分子才能产生双光子吸收而发生化学物理变化。由于双光子吸收的阈值效应，只有在光强很强的焦点或二光束交叠处才能发生，而在光束经过的样品其他部分既不会发生双光子吸收也不产生单光子吸收(即对光束是透明的)，因此，这个明显的吸收点就可以作为一个记忆点。这种双光子记录或双光子诱导的化学反应具有很高的空间选择性，因此可以在材料的内部进行，这就是双光子三维光存储的基本原理。

14.7.2　双光子三维光存储方式

双光子三维光存储有两种可行的方式：第一种是逐点扫描方式。如图 14.17 所示，将一束激光高度汇聚到介质内部，由于双光子吸收的空间选择性，只能在激光的焦点处发生双光子反应产生记录点，而在光束通过的其他区域不发生任何反应，通过扫描移动激光焦点或三维移动记录介质，就可以在三维空间内记录和读出信息。第二种是并行页面方式。如图 14.18 所示，用两束相互垂直的光通过记录介质，其中一束光通过柱面镜变成一个片光穿过介质，称为寻址光；另一束光加载二进制编码信息，称为数据光，它与寻址光在介质内正交。在数据光编码为 1 的交叉位置，两束光子能量叠加可以发生双光子反应，产生记录点，而在编码为 0 的交叉位置，不会发生双光子反应，不产生记录点。这样就可

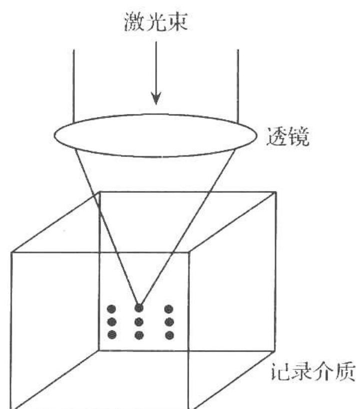


图 14.17　逐点扫描双光子三维光存储方式

以在寻址光选定的平面内,一次写入一页信息。通过移动寻址光平面或移动记录介质,就可以在三维空间实现多层并行数据写入和读出,这种方式可以大大提高数据读写速度。

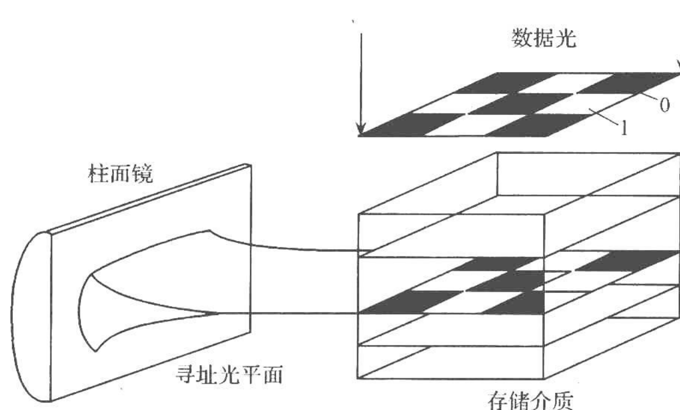


图 14.18 并行页面双光子三维光存储方式

14.7.3 光致变色双光子三维光存储材料

有很多材料可以用作双光子三维光存储,包括光致变色化合物、一次写入光敏有机物、半导体材料等。这里简要介绍几种有机光致变色材料。

1. 螺吡喃

第一个双光子三维存储器件模型使用的就是螺吡喃。螺吡喃的光致变色研究已有大量文献报道[15~17]。通常情况下,螺吡喃以螺环结构 A 形式存在,其吸收在紫外区,螺环结构受紫外光激发转变为在可见区有明显吸收的部花青结构 B 形式。部花青结构与螺环结构具有完全不同的吸收光谱和发射光谱,提供了二进制信息存储的两个状态,若将原来的螺环结构指定为 0,则部花青结构就为 1。

螺吡喃用作双光子三维存储材料的缺点是呈色体 B 的热稳定性差,记录的信息即使在低温下也难以长久保存。其次是耐疲劳性差,写、读、擦循环次数少,难以作为可擦重写型介质。

2. 俘精酸酐

俘精酸酐类光致变色材料是近年来被深入研究的一类重要光致变色体系,一系列具有良好光致变色性能的俘精酸酐分子被合成出来。一些俘精酸酐呈色体的最大吸收已经可以和半导体激光器波长相匹配,有些俘精酸酐的光致变色循环已可高达数千次,且呈色体和无色体均表现出良好的热稳定性。

1998 年,梁永超等[18]报道了一系列 2-吲哚甲叉(异丙叉)取代俘精酸酐(5),这类化合物表现出很好的光致变色性能。如图 14:19 所示,E 式或 Z 式俘精酸酐的最大吸收波长分别为 390 nm 和 410 nm 左右,用相应的最大吸收波长去激发 E 式或 Z 式,都没有检测到荧光。俘精酸酐呈色体(6C)的最大吸收在 515 nm 左右,当用 515 nm 的光激发该化合物时,测得了最大发射为 610 nm 的荧光。取代基(R)不同,其荧光量子产率也不同,为 0.03～0.13。化合物 6 和 7 为互变异构体或叫做共振结构,它们一般处于热平衡中。

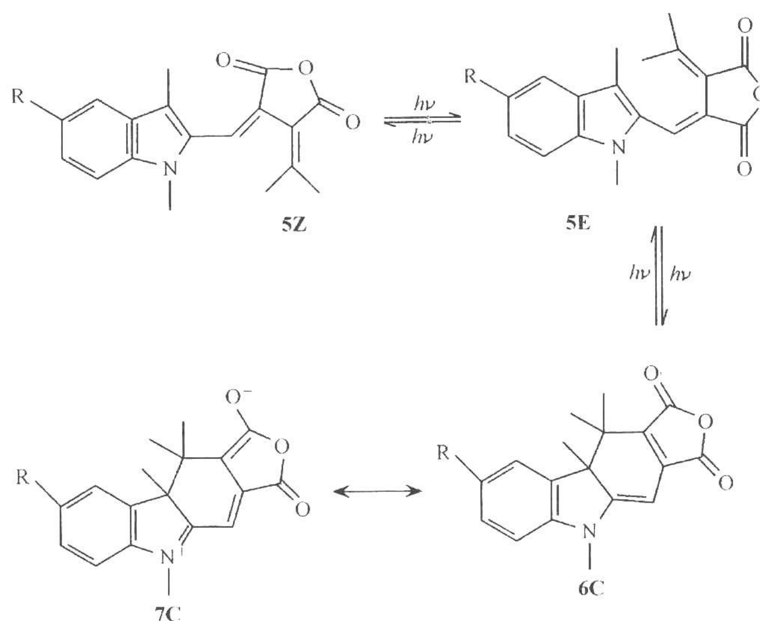


图 14.19　2-吲哚基俘精酸酐的光致变色光化学反应

3. 酚氧基萘并萘醌[19]

酚氧基萘并萘醌的吸收光谱在紫外区，在紫外光诱导下可以发生芳环的 1,5 迁移，产物在可见区有吸收。在具有适当能量的光子作用下又可返回到起始态。该体系的无色体与呈色体的热稳定性均好，呈色体的荧光量子产率也高，但致命的弱点是抗疲劳性太差，甚至只能往返几次。常见的这类化合物分子结构如图 14.20 所示。

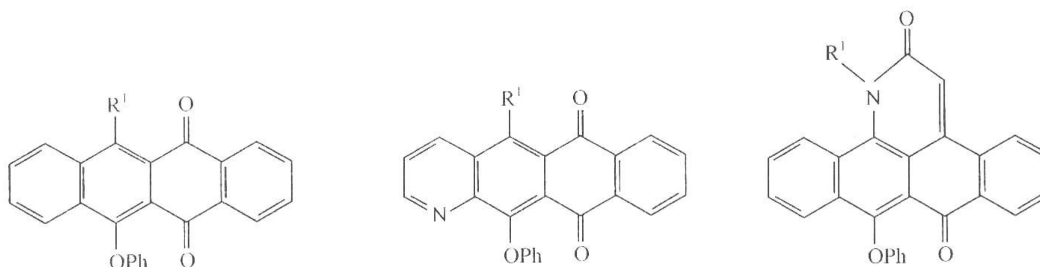


图 14.20　常见酚氧基萘并萘醌分子结构

4. 二芳基乙烯

Itoh 等[20]首先报道了 1,2-二萘基乙烯(13E)在光诱导下可发生电环化反应，生成在可见区有吸收的二苯并二氢菲[14(DBDHB)]，可以用于三维存储(图 14.21 中途径 1)。但是，这个电环化反应的量子产率很低，原因是有光诱导双键异构化反应相竞争(图 14.21中途径 2)。后来他们又合成了环庚烯的 1,2-二芳基取代产物，由于环状结构限制了双键的异构化，所以 1,2-二萘基环庚烯(15)的电环化反应量子产率明显提高(图 14.22)，但其呈色体(16)的热稳定性不好，通常情况下呈色体的寿命不超过 40 h。近年来，对二芳基乙烯的研究十分活跃，已经合成了多种呈色体稳定且抗疲劳性良好的化合物，并且探索将其应用于近场光存储、三维光存储以及光开关等领域[21]，成为一类新型的有机光致变色材料。

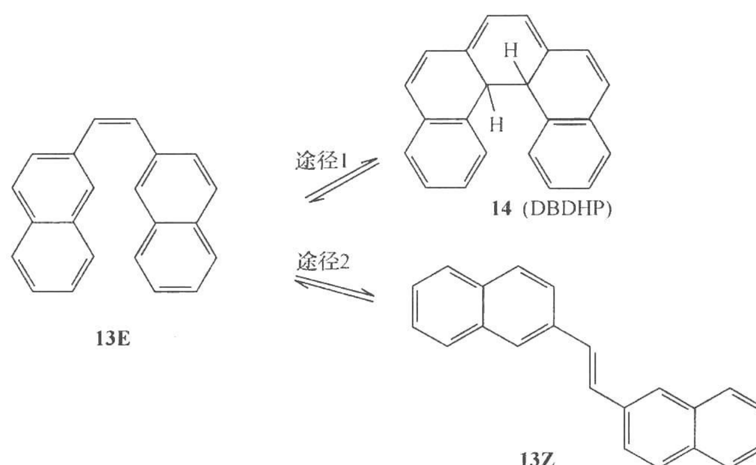


图 14.21　1,2-二萘基乙烯的光诱导反应

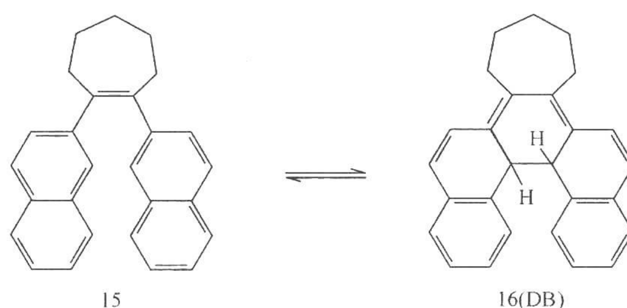


图 14.22　1,2-二萘基环庚烯的光诱导反应

5. 生物分子材料

生物分子细菌视紫红质(bacteriorhodopsin)用于双光子三维存储在前面已经介绍，详见 14.3 节。

14.8　光子型光存储发展方向

随着光子技术和新材料技术的发展，光存储由目前的光热型记录方式向光子型记录方式发展已成为必然趋势。根据国内外文献报道，新一代超高密度超快速度光存储主要向以下几个方面发展：

(1) 利用近场光学扫描显微镜(NSOM)进行超高密度信息存储。利用 NSOM 实现超高密度存储的关键在于实用化的小于光衍射极限的光点的产生及探测，光学头与记录介质间小于波长间距的控制，近场区域衰逝波与各类存储介质相互作用下的存储机制研究。

(2) 运用角度复用、波长复用、空间复用及偏振复用等机制的全息存储代替聚焦光束逐点存取的方法，可以实现海量信息存储，存储密度可达到 $1Tbit/cm^3$，是下一代光存储技术的重要候选者，目前的关键在于探索对激光有快速响应、存储寿命长和高衍射效率的全息存储材料。

(3) 采用双光子三维光存储提高存储密度。其中利用双光子光致变色，通过呈色体与无色体之间的物理和化学性质的变化实现三维存储的检测，并能在室温下进行多次写、读和擦过程，有可能率先实用化。

(4) 发展其他三维光存储技术，如光子引发的电子俘获三维存储器件和光谱烧孔存储等高密度光存储技术。21世纪初有可能研制出使用次数达百万次的多层电子俘获三维光盘，能高速执行读、写和擦功能。将光谱烧孔存储的操作温度逐步提高，直到实用化，这也是人们追求的目标之一。

总之，光存储是信息科学中一个重大研究领域，光子存储代表着信息存储的前沿和发展方向。光存储介质是该领域的关键课题之一，它涉及化学、材料科学及光电子学等许多领域。目前虽然已取得了一些可喜成果，但重大的、实用化的成果只有通过多学科交叉综合研究才能逐步完成。

参考文献

[1] 王夺元. 光化学烧孔及其在频域光存储中的应用. 化学进展，1994，6：214

[2] Moerner W E, Silence S M. Polymeric photorefractive materials. Chem Rev, 1994, 94: 127

[3] 樊美公. 光致变色与光子器件. 化学进展，1994，6，209

[4] Hampp N. Bacteriorhodopsin as a photochromic retinal protein for optical memories. Chem Rev, 2000, 100: 1755

[5] Birge R R, Gillespie N B, Izaguirre E W et al. Biomolecular electronics: Protein-based associative processors and volumetric memories. J Phys Chem B, 1999, 103: 10746

[6] 于联合，明阳福，樊美公等. 光致变色俘精酸酐的制备及其在光信息存储中的应用. 中国科学(B)，1995，25：799

[7] Matsui F, Taviguchi H, Yokoyama Y et al. Application of photochromic 5-dimethyl aminoin-dolyl-fulgide to photo-mode erasable optical memory media with non-destructive readout ability based on wavelength dependence of bleaching quantum yield. Chem Lett, 1994, (10): 1869

[8] Qi G S, Mai X S, Jiang P J et al. Experimental study on reading and writing characteristic of three-wavelength photochromic storage material. SPIE Proceedings, 2002, 4930, 129

[9] Tsujioka T, Shimizu Y, Irie M. Crosstalk in photon-mode photochromic multi-wavelength recording. Jpn J Appl Phys, 1994, 33: 1914

[10] 门克内木乐，姚保利，陈懿等. 双色俘精酸酐薄膜的双波长图像光存储. 光学学报，2005，25：220

[11] Yao B, Wang Y, Lei M et al. Polarization patterns hide and display using photoinduced anisotropy of photochromic fulgide. Opt Expr, 2005, 13: 20

[12] Yao B, Lei M, Ren L et al. Polarization multiplexed write-once-read-many optical data storage in bacteriorhodopsin films. Opt Lett, 2005, 30: 3060

[13] Yao B, Wang Y, Menke N et al. Polarization holograms recording in photochromic diarylethenes polymeric film. SPIE Proceedings, 2006, 6343 II, 63432Z

[14] Parthenopoulous D A, Rentzepis P M. Three-dimensional optical storage memory. Science, 1989, 245: 843

[15] Malkin J, Dvornikov A S, Straub K D et al. Photochemistry of molecular system for optical memory. Res Chem Intermed, 1993, 19: 159

[16] Dvornikov A S, Malkin J, Rentzepis P M. Spectroscopy and kinetics of photochromic materials

for 3D optical memory devices. J Phys Chem, 1994, 98: 6746

[17] Hunter S, Kiamilev F, Esener S et al. Potential of two-photon based 3-D optical memories for high performance computing. Appl Opt, 1990, 29, 2058

[18] Liang Y C, Dvornikov A S, Rentzepis P M. Fluorescent photochromic fulgides. Res Chem Intermed, 1998, 24: 905

[19] Malkin J, Zelichenok A, Krongauz V et al. Photochromism and kinetics of naphthacenequinones. J Am Chem Soc, 1990, 116: 1101

[20] Itoh K, Tazuke S, Sisido M. A novel fluorescent photochromic compound for two-photo three dimensional optical memory devices. Chem Lett, 1991, 257

[21] Irie M. Diarylethenes for memories and switches. Chem Rev, 2000, 100: 1685

（本章作者：姚宝利）

第15章 半导体纳米材料与复合材料

15.1 概 述

人类社会发展进步的标尺是认识自然和改造自然所用的工具，而工具又是由特定材料构成的。因此，材料科学的发展贯穿了人类社会发展的全过程，是至关重要的。人们根据不同的标准，对材料进行了不同的分类，如自然材料和人工材料；有机材料和无机材料；金属材料和非金属材料；导体、绝缘体和半导体材料等。材料科学的发展已经深入到各个领域，是全世界公认的支柱产业之一。

半导体是介于导体和绝缘体之间，电导率为 $10^{4} \sim 10^{-10}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ 的物质。半导体的主要特征是带隙的存在，其电学、光学等性质归根到底是由这一带隙的存在而决定的[1]。半导体按载流子的特征可分为本征半导体、n 型半导体和 p 型半导体。本征半导体中，载流子是由部分电子从价带热激发到导带上产生的，形成数目相等的电子和空穴；n 型和 p 型半导体都属掺杂半导体，n 型半导体是施主向半导体导带输送电子，形成电子为多子的结构；p 型半导体是受主接受半导体价带电子，形成空穴为多子的结构。自从硅、锗等半导体材料发现应用以来，无机、有机、有机/无机复合等各种各样的半导体材料纷纷出现，在电子、化工、医药、航空和军事等领域得到了广泛的应用，已成为社会发展中不可缺少的一个分支。例如，计算机芯片中应用的超大规模集成电路就是硅、砷化镓等半导体构成的，太阳能电池中也使用了 CdSe 和 CdTe、MoO_2 等。美国戈尔登国家再生能源实验室的 Khaselev 等[2]使用了能吸收可见光的磷酸铟镓和吸收红外光的砷化镓组成新型太阳能电池，能够源源不断地供应氢，得到清净高效的能源。由于具有特殊的光、电、磁等性质，半导体有着广泛的应用。

20 世纪 80 年代之前，人类对世界的认识向两极化发展[3]，一是宏观世界——动物、植物、星星、月亮乃至整个宇宙，即至上原则；二是微观世界——分子、原子及基本粒子等，即至下原则。在宏观领域，天体物理学和空间科学等相继建立；在微观领域，量子物理和原子核物理学等也得到充分发展。但连接分子与宏观物体之间的介观领域似乎成了“真空地带”，几乎没有什么系统性的研究。但这个范围内的体系却表现出许多宏观物体和微观物体所不具备的特殊性质。Aharonov 和 Aohm[4]曾预言：若将亚微米体系中的一束电子分成彼此具有不同相位的两束，当它们相遇时，会表现出强烈的电子干涉现象。后来这一预言被 Web[5]所证实。美国商用机器公司（IBM）的科学家利用了扫描隧道显微镜（STM）直接操纵原子在镍板上写出了“IBM”字样。日本科学家也用原子造出了最小的“金字塔”，实现了原子尺度的立体搬迁。室温下制备的 TiO_2 纳米陶瓷具有超常的塑性，韧性也可以与烧结陶瓷相媲美，成为解决陶瓷裂纹的关键技术[3]。粒径为 6nm 的纳米铁断裂应力要比常规材料高近 12 倍，硬度高 2～3 个数量级[6]。

纳米材料的研究主要分成两个方面[7]：①系统研究纳米材料的性能，微结构和谱学特

性，通过和常规材料比较，找出纳米材料的特殊规律，建立和表征纳米材料的新概念和新理论，发展完善纳米材料科学体系；②开发研制新型的纳米材料。

纳米材料可分为两个层次：一是纳米微粒；二是纳米固体（包括纳米复合和组装体系）。纳米微粒是介于团簇和亚微米颗粒之间的领域，是纳米固体的组成单元。其界面组元占很大的比例，既不同于长程有序的晶体，也不同于长程无序、短程有序的非晶体，而是一种长短程都无序的“类气体”（gas-like）结构。这种特殊结构决定了纳米固体的下列特性[8]：

（1）体积效应：颗粒的尺寸与光波的波长、传导电子的德布罗意波长及超导态的相干波长或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，其周期性特征将被破坏，表现出新的光、电、声、磁等体积效应，其他性质都是体积效应的外延。

（2）量子尺寸效应：当粒子尺寸小到一定程度时，金属费米能级附近的电子能级由连续变为离散，半导体微粒中存在不连续的最高占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级，能隙变宽以及由此导致的不同于宏观物体的光、电和超导等性质。

（3）宏观量子隧道效应：微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。超微颗粒中的磁化强度和量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应，称为宏观量子隧道效应。

（4）表面-界面效应：表面-界面效应指的是纳米粒子表面原子与总原子数之比随着纳米粒子尺寸的减小而大幅度增加，粒子的表面能及表面张力也随之增加，从而引起纳米粒子性质的变化。

半导体是介于导体和绝缘体之间的领域，纳米材料是介于宏观物质和微观物质之间的“处女地”。二者的分类标准不同，是相互交叉存在的。近年来，半导体材料与纳米技术结合得越来越紧密[9]，纳米材料目前大多是一些金属和无机半导体材料，当然，一些非金属和有机纳米材料也正在兴起。半导体材料和纳米技术的结合必将得到特殊性能的新型材料，展示出无穷的生命力，极大地推动人类科技在能源、信息、材料、环境和粮食等国民经济命脉领域内的发展。

在本章中，我们主要介绍部分半导体薄膜材料和纳米材料的制备、性质和应用等方面的最新进展。

15.2 过渡金属氧化物半导体光致变色材料

15.2.1 简介

光致变色（photochromism）指的是某物质在两种物理或化学状态之间的可逆变化，其中至少有一个方向的转变是由光辐射引起的[10]。变化过程可用式(15-1)表示：



$$T_1 \underset{\lambda_2/\text{其他}}{\overset{\lambda_1}{\rightleftharpoons}} T_2$$

颜色1　　颜色2　　(15-1)

其基本特征是① T_1，T_2 在一定条件下，都能稳定存在；② T_1，T_2 的颜色视差显著不同；③ T_1，T_2 之间的变化是可逆的。由于材料的这些优良特性，可以在显示材料、传感器以及装饰材料中得到重要应用。要想真正达到实用化，还必须满足以下条件：① T_1、T_2

要有足够的稳定性；② T_1、T_2 有足够长的循环寿命；③ 吸收带在可见光区；④ T_1、T_2 的响应速度要快；⑤ 灵敏度高；⑥ 制备工艺简单，成本低廉。但到目前为止，完全满足上述条件的实用化材料还没有研制出来。

光致变色材料可分为无机光致变色材料和有机光致变色材料两大类。无机光致变色材料主要集中在过渡金属氧化物体系中，主要有 MoO_3 [11~20]、WO_3 [21~32]、V_2O_5 [33~36]、NiO[37~39]、Rh_2O_3 [40]、Nb_2O_5 [41,42]等，有机光致变色材料主要有俘精酸酐[43]、螺吡喃[44]等。本节主要介绍无机材料的光致变色。

15.2.2 MoO_3、WO_3 的光致变色

WO_3 和 MoO_3 是众多光致变色体系中很有竞争力的两种金属氧化物。通常情况下，MoO_3 是白色粉末，属六方晶系；WO_3 是黄色粉末，属单斜晶系。WO_3 和 MoO_3 都是 n 型半导体，禁带宽度 Eg 分别是 3.25 eV[45] 和 3.15 eV[46]。在通常情况下，只有辐射 Eg 能量以上的光，才能诱导光致变色反应。

变色性质研究

在真空室中，用汞灯发出的 253.7 nm 的紫外光照射 MoO_3 和 WO_3 晶体，二者都能变成蓝色。XPS[47]研究表明显色物质中存在低价态的钨和钼。当 MoO_3 在氢气氛中光照时，会生成含＋4，＋5，＋6 价态的蓝色物质；若在反应气氛中加入汞蒸气，生成的 Mo^{4+} 会更多。对于 WO_3 体系，在 H_2 或 Hg/H_2 气氛中，与纯真空中光致变色没有什么区别。需要指出的是，光照前的 WO_3 和 MoO_3 不是完全化学计量比的化合物，而是有一定的氧缺陷。研究发现把 WO_3 和 MoO_3 制成非晶薄膜时，其变色效率、变色深度和响应速度都大幅度提高。

薄膜的制备方法很多，大致分物理方法和化学方法。物理方法包括真空蒸镀法[12,24,28,48,49]、电子束蒸发法[50,51]等；化学方法包括化学气相沉积法[52,53]、溶胶-凝胶法[54]、反应性射频溅射法[55]、电解沉积法[16,56,57]、旋转涂布法[58]和离子交换法[59]等。各种制备方法的条件和原料不同，得到薄膜的微结构和状态也各不相同，其变色性能也有所不同。

这些方法制备的非晶态薄膜，其微观结构有别于粉末晶体。人们对薄膜的微结构进行了研究[60~62]，企图找到一个能代表所有薄膜的通用结构表达式，但可以说，直到现在，对薄膜的微结构也没有完全弄清楚，更谈不上找出一个通用结构表达式。但是，已建立了几种模型用来描述非晶态 WO_3 和 MoO_3 薄膜的结构。Shiojiri[60]等从电子显微镜数据分析，认为无定形 WO_3（α-WO_3）是由许多微晶组成的，而微晶的排列方式与粉末晶体中是一样的。Arnoldssen[61]通过测定薄膜的溶解行为，认为 α-WO_3 薄膜是一种类分子结构，以三聚体 W_3O_9 为基本组成单元，彼此之间以微弱的水桥，氢键和范德华力结合。XRD（X 射线衍射）结果，认为蒸镀的 WO_3 薄膜是以 WO_6 八面体共角连接方式组成的无序网络结构[63]；用离子质谱法模拟真空蒸镀制备 WO_3 和 MoO_3 的条件，得到了$(M_xO_y)^+$形式的正离子团簇和$(MO_3)_x^-$ 形式的负离子团簇，($x=1\sim4$)。其中，不管对于正离子还是负离子，$x=3$、4 的团簇丰度最大。可以认为蒸镀膜主要以 MoO_3 或 WO_3 的三聚体和四聚体的形式存在。从另一个角度说，薄膜的有序程度为 3～4[62]。图 15.1 是 MoO_3 的质

谱图。

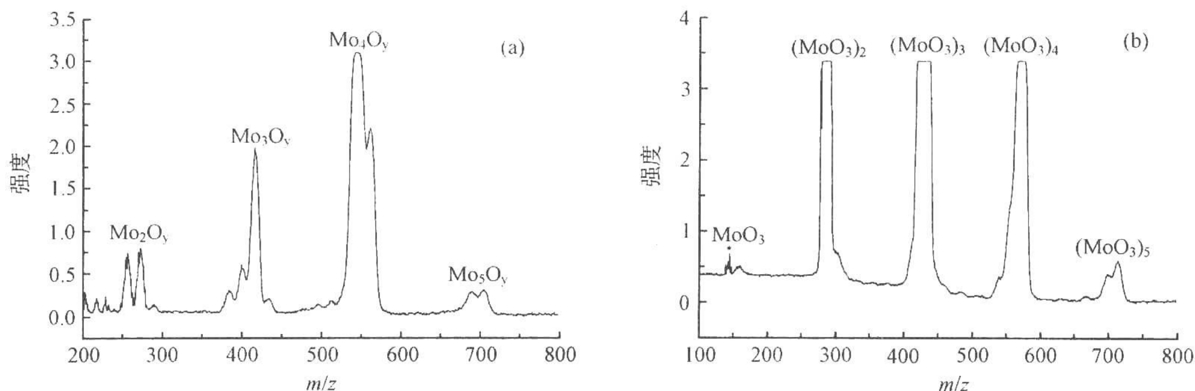


图 15.1 MoO_3 粉末的阳离子(a)和阴离子(b)质子谱

由于蒸镀薄膜时，处在高真空条件下，氧的分压很小，WO_3 和 MoO_3 在高温受热时，很容易失氧，形成非化学计量比的缺氧化合物[11,64,65]，如 WO_{3-x} 或 MoO_{3-x}。x 一般为 0～0.3。而且真空室中也不能保证绝对无水，或者薄膜从真空室中取出暴露在大气中时，难免会有一些水吸附在薄膜表面或内部。有人建议将薄膜的结构记作 $MoO_{3-x}\cdot nH_2O$ 或 $MoO_{3-x}(OH)_x$。空气中湿度不同时，薄膜中含水量也不同。其他方法制备的薄膜中也含有水分子[30,54,55,59]。有研究表明[23]，WO_3 薄膜中每单位 WO_3 含有 1.74 个水。膜中水可以分为两类，一类是化学吸附水，以化学键合作用与 MoO_3 或 WO_3 结合在一起，较难失掉；另一类是物理吸附水，一般在颗粒之间的交界处，与薄膜结合得较弱。Zeller 和 Beyzler[49]通过差热分析，在 150～370℃之间发现两个解吸峰，分别归属于膜中化学吸附水的解析和物理吸附水的热解。在薄膜的 FTIR 谱中，根据羟基伸缩振动的强弱变化可以监测膜中水的变化[30]。当薄膜在 150℃退火 1h 后，羟基强度减少 47%，而在 300℃退火 1h 后，羟基强度减少 85%。这样可以粗略计算出化学吸附水和物理吸附水的比例为1∶1。如果将 WO_3 薄膜在含 1 mol/L $LiClO_4$ 的溶液中浸泡 10 天，会发生如下的离子交换[66]。



$$W—O—H + Li^+ \rightleftharpoons W—O—Li + H^+ \tag{15-2}$$

离子交换后的薄膜，其光致变色性能与交换前几乎没有什么区别。可以认为化学结构水对光致变色基本没有影响[66,67]，而物理结构水的减少会降低光致变色性能。这表明物理结构水参与了变色过程，在光致变色中扮演了重要角色。归纳为以下两方面的作用[68]：①是光致变色离子供应的源泉；②是离子在膜中传输的桥梁。薄膜中存在 OH 和 H_2O 链，使氢离子能在膜中迅速传递，如图 15.2 所示。

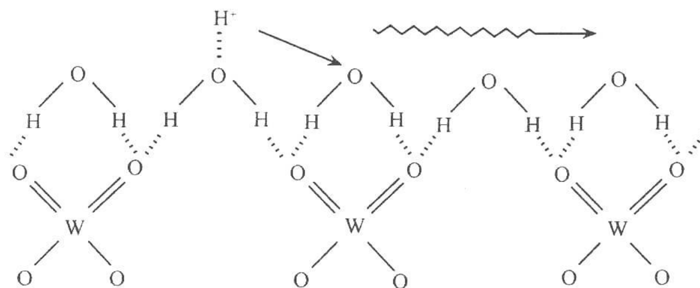


图 15.2 氢质子在 WO_3 中的迁移

尽管如此，薄膜中水的存在，也有其不利的一面：在光照的催化下，会促进薄膜的光解[69]。



$$MoO_3 + 2h^+ + 2H_2O \longrightarrow MoO_4^{2-} + 4H^+ + 1/2\ O_2 \uparrow \quad (15\text{-}3)$$

式中，h^+ 为光生空穴。



$$H^+ + e \longrightarrow 1/2\ H_2 \uparrow \quad (15\text{-}4)$$

如前所述，对薄膜的初始微观结构还存在不同观点，光致变色后的微观结构也并没有彻底弄清楚。即注入的氢离子处在什么位置，引起薄膜的晶格发生怎样的变化，哪些价键不变，哪些价键被破坏重建。关于氢离子的注入位置，也存在不同的观点，有认为在晶粒交界的[54]，有认为在晶格间隙的[55]。一个比较合理的解释是氢离子进入晶格内部，与M—O 键结合。刚蒸镀的 MoO_3 薄膜是非晶态的，在拉曼光谱中，呈现 3 个宽峰。951 cm^{-1}，863 cm^{-1}和 700 cm^{-1}分别对应着 Mo═O(3)、Mo—O(2)和 Mo—O(1)的伸缩振动[70]。光照时间增加时，各拉曼振动峰也发生相应变化。Mo—O(1)和 Mo—O(2)向左移，Mo═O(3)右移。当 ABS＝0.26 时，$\Delta\nu$Mo—O(1)＝－14 cm^{-1}，$\Delta\nu$Mo—O(2)＝－10 cm^{-1}，$\Delta\nu$Mo═O(3)＝6 cm^{-1}。根据振动峰位与键强的相互关系，拉曼峰位左移对应着振动强度的减弱，右移对应着振动强度的增加。MoO_3 的拉曼谱的变化是缘于氢质子的注入，表 15.1 比较了 MoO_3 晶体、钼青铜 $H_{0.36}MoO_3$ 和 $H_{1.68}MoO_3$ 的键强度与拉曼峰的对应关系[70~72]，结果可以知道光致变色过程中注入的 H^+ 与 Mo—O(2)结合在一起，占据晶格中的空隙位置。而没有像预想的那样，破坏 Mo═O 双键，形成 Mo—OH_2。随着变色深度的增加，拉曼峰不仅位置发生移动，各峰的峰宽也增加，这表明薄膜的有序度下降，并随着着色/消色过程发生可逆变化。

表 15.1　MoO_3 薄膜变色前后与晶体钼青铜的键强度和拉曼峰位置的比较[70]

键型	键强度			拉曼峰位/cm^{-1}	
	MoO_3	$H_{0.36}MoO_3$	$H_{1.68}MoO_3$	α-MoO_3	蓝色 MoO_3
Mo—O(1)	1.89	1.89	1.92	700	686
Mo—O(2)	2.00	1.56	1.94	863	853
Mo═O(3)	2.05	2.12	0.41	951	957

上面已经提到过，MoO_3 和 WO_3 均是 n 型半导体，隙带宽分别是 3.25 eV 和 3.15 eV。因此，在通常情况下，只有大于 Eg 的光辐射才能引起薄膜的变色行为，即激发光的波长不能大于 380 nm，而要在信息显示和记录材料领域得到应用，就必须与现行的激光器(780 nm 的半导体激光器，632.8 nm 的 He-Ne 激光器，或 514 nm/488 nm 的 Ar^+ 激光器)匹配。这种不兼容性无疑限制了其实际应用。但在 1992 年，这种局限性有了重要突破。姚建年等[15]在"*Nature*"杂志上首次报道了 MoO_3 对可见光辐射能产生变色响应，从而使 MoO_3 的变色响应波长移到了可见光区，在其实用化道路上又迈出了重要的一步。

MoO_3 薄膜用真空蒸镀法制备，厚度约 1000 nm，基板采用镀 ITO (In_2O_3-SnO_2)的透明导电玻璃。薄膜在经过紫外光照射变色后，再用可见光照射，不会发生什么变化。但如果先在 0.1 mol/L $LiClO_4$/碳酸丙烯酯(propylene carbonate，PC)电解质溶液进行微弱的阴极电解着色，然后，再在空气中直接照射可见光($\lambda \geqslant$500nm)。原来对直接可见光照射无响应的 MoO_3 薄膜这时变得更蓝。其吸收光谱的前后变化如图 15.3 所示。

设电解预处理的变色深度为 $\Delta ABS_1 = ABS_b - ABS_a$，可见光直接辐射引起的变色响应为 $\Delta ABS_2 = ABS_c - ABS_b$，那么，可见光变色效率 $\alpha = \Delta ABS_2 / \Delta ABS_1 = 4$。将变色后的薄膜在电解液中阳极极化后，其蓝色又会退回到初始状态(a)，若再次进行电解预处理，薄膜仍然具有可见光变色效应。如此循环可以进行多次，显示出良好的可逆性。可见光变色效应在信息记录中的应用可简单表示如图 15.4 所示。

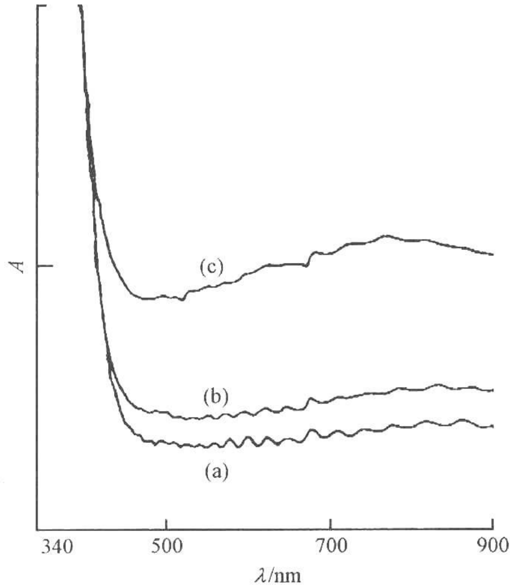


图 15.3 MoO_3 的可见光效应

(a) 初始薄膜；(b) 阴极极化后的薄膜；

(c) 在(b)的基础上，经可见光照射的薄膜

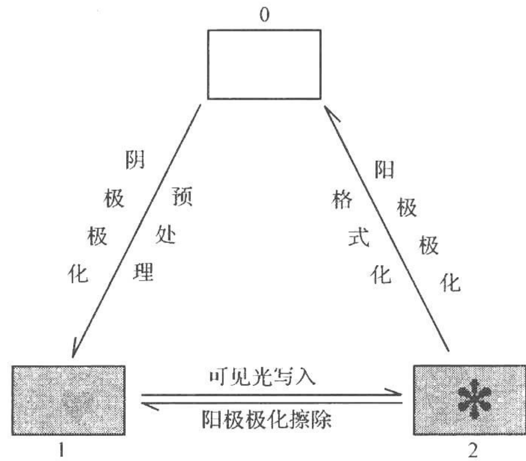


图 15.4 可见光效应的应用示意图

0：初始状态；1：信号写入前的就绪状态；

2：信号写入后的状态

不仅如此，继 MoO_3 之后，WO_3 的可见光变色效应也被发现[73]，丰富了可见光变色的家族成员，为揭示其变色机制提供了更多的依据，也为其实用化提供了选择性。与 MoO_3 可见光变色不同的是，真空蒸镀的 WO_3 薄膜是在饱和的 KNO_3/PC 溶液中进行电解预处理。可见光变色的机制还不清楚，目前还处于探索阶段。电解预处理时，Li^+ 或 K^+ 注入薄膜内部，生成钼青铜 Li_xMoO_3 或钨青铜 K_xWO_3，在禁带中形成一种亚稳态或稳态的陷阱能级。这样，价带中的电子在可见光的照射下，就能被激发到激发态，产生可见光变色。WO_3 对 Li^+、Na^+ 的注入不能表现可见光变色，MoO_3 中有 Li^+、Na^+ 注入时，对可见光照射有响应。这可能由于注入离子与薄膜晶格匹配的差异造成的。Li^+、Na^+、K^+ 的半径差别很大(分别是 0.039nm、0.058nm、0.151nm)[74]，对 MoO_3 或 WO_3 晶格的极化能力不同，导致陷阱能级差别很大，所以对可见光照射表现出不同的响应。更深一层的原因还需要进一步探讨。

除以上的可见光变色之外，也有人报道了 WO_3 的另一种可见变色模式[31]。该方法是，先在基板上沉积一层 CdS 纳米晶体，然后镀上 WO_3 薄膜，由于 CdS 吸收 500 nm 的光会产生电荷分离，在 WO_3/CdS 二者界面处存在带弯，产生的电子继续传递给 WO_3，空穴氧化分解界面处的水，产生变色需要的质子，最后形成蓝色钨青铜。整个变色过程中，CdS 实际上像是一个光敏剂，对可见光的吸收是由 CdS 完成的。

纯粹的 WO_3 和 MoO_3 薄膜的光致变色效率低，响应速度慢，实际应用中需要进一步

提高这些性能。为了提高 MoO_3 薄膜的变色效率，可以在薄膜表面镀覆一层贵金属，如 Pt、Au 等[75]。由于 n 型半导体 MoO_3 的功函数 4.4 eV[32] 比 Pt 和 Au 的功函数（分别是 5.64 eV 和 5.10 eV）[76]都小，所以，在金属与 MoO_3 接触时，二者界面处形成肖特基结，而不是欧姆型接触[32]。Au 和 MoO_3 的费米能级差是 0.66eV，Pt 和 MoO_3 的费米能级差是 1.16eV[77]。被铂或金修饰的 MoO_3 薄膜，光辐射过程中产生的光生电子更容易被 Au 或 Pt 捕获，然后再传递给 Mo 原子，从而延长了电子-空穴对分离的时间，减少了它们重新复合的概率，使变色效率增加。Pt 与 MoO_3 的费米能级差更大些，使电子-空穴对的分离时间更长些，所以增幅效果更大，Pt/MoO_3 的变色效率是 Au/MoO_3 的 1.9 倍，是 MoO_3 的 3.5 倍。肖特基结不仅对紫外光致变色有增幅效应，还能增加薄膜的可见光变色效率和电致变色效率[75]。

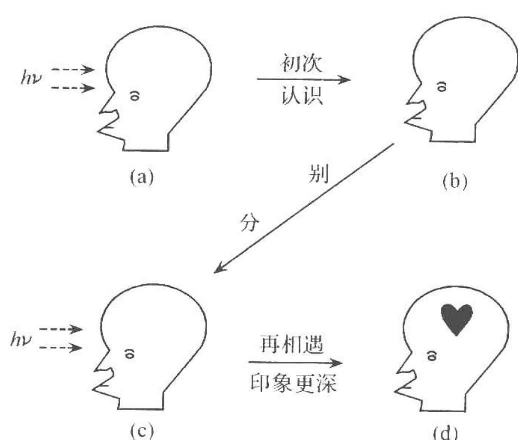
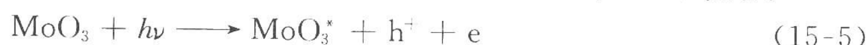


图 15.5　MoO_3 记忆效应

虽然经紫外光照射预处理的 MoO_3 薄膜不能显示可见光变色效应，但却显示了另外一种特殊性质——记忆效应[78]。薄膜采用旋转涂布法制备：薄膜经紫外光照射后，变成浅蓝色；放置在空气中，等薄膜褪成无色后，再次用紫外光照射，原先光辐射过的部分其变色效率明显高出未照射过的部分，显示"记忆效应"。如图 15.5 所示。

环境气氛对薄膜的变色性能也有很大影响。当环境中有质子型还原态物质时，MoO_3 和 WO_3 的光致变色会大幅度提高[17,58]。还原剂可以是甲醇、乙醇等。以 MoO_3 为例，反应历程可用式(15-5)～式(15-8)表示。


$$MoO_3 + h\nu \longrightarrow MoO_3^* + h^+ + e \tag{15-5}$$


$$R_1R_2CHOH + h^+ \longrightarrow R_1R_2COH + H^+ \tag{15-6}$$


$$R_1R_2COH \longrightarrow R_1R_2C = O + H^+ + e \tag{15-7}$$


$$MoO_3 + xH^+ + xe \longrightarrow H_xMoO_3 \tag{15-8}$$

其增幅效果因醇类不同而异，按乙醇、甲醇、丙醇的顺序递减。这是由于醇类的氧化还原电位都比水低，光生空穴首先氧化吸附的醇类，量子效率增加，单位时间内产生的色心多。从式(15-5)～式(15-8)可以看出，吸收一个光子可以生成两个电子/质子对。各种醇之间相比，乙醇自由基的稳定性高于甲醇自由基，而丙醇的空间位阻最大，输运质子的速率低，致使乙醇的增幅效果最大，丙醇最小。根据这种对醇类敏感的特性，MoO_3 和 WO_3 可以用作醇类传感器[17]。

由于着色的过程是在薄膜内部生成低价态的金属离子，所以氧化性气氛的存在对薄膜的变色和保持是不利的。MoO_3 褪色速度慢一些，7 周之内，吸光度基本不变，7 个月后，吸光度会降低 0.1[18]。但 WO_3 在空气中很容易褪色。Bechinger[28] 详细研究了切断辐射光源后，WO_3 薄膜在空气中颜色衰减的过程。得到一条衰减曲线，如图 15.6 所示。

曲线可用方程表示为

$$I_R = A_f \exp(-t_e/T_f) + A_s \exp(-t_e/T_s) \tag{15-9}$$

这似乎表明自消色过程是由两个过程（一个快过程，一个慢过程）组成，分别控制着褪色

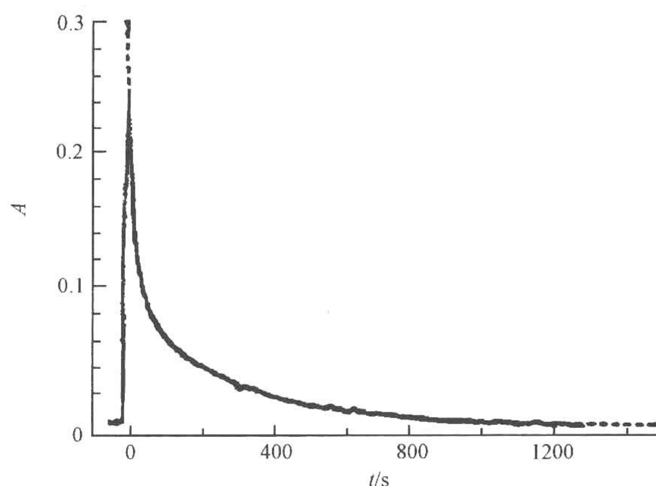


图 15.6　WO_3 薄膜光致变色后在空气中的褪色衰减曲线

过程的初始和结尾。A_f、A_s 分别是快过程和慢过程的振幅，T_f、T_s 分别是快过程和慢过程的时间常数，t_e 是曝光时间。在辐射时间 t_e 从 20s 变化到 250s 时，T_s 和 T_f 基本保持恒定，$T_f=18s$，$T_s=250s$。而 A_f 和 A_s 则随着 t_e 的变化而发生相应变化。$t_e>20s$ 时，A_f 基本恒定，A_s 仍然随之增加。这预示着 WO_3 的消色过程在不同的阶段，受控于不同的消色机制。MoO_3 和 WO_3 的稳定性差别如此显著的原因，目前还不清楚。

单纯的 WO_3 或 MoO_3 薄膜的寿命有限，或变色效率低，也容易被电解质或外环境中的物质损坏，有时进行表面修饰或保护是必要的。如 WO_3-MoO_3 混合膜[18]的光致变色效率比单纯的 WO_3 和 MoO_3 薄膜高。MoO_3 含量为 8%时，变色响应最大，分别是 WO_3 的 1.5 倍，是 MoO_3 的 2.7 倍。

2. 机制探讨

为了更清楚地认识光致变色的本质，人们一开始就对变色机制进行了探索。已经建立了几个典型的模型。第一个变色机制是 S. K. Deb 提出的[45]，他认为薄膜中存在氧缺陷，在光照时，导带中电子被氧缺陷捕获，形成 F 色心结构。

现在被广泛接受的变色机制是 1975 年由 Fanghnan[79] 提出的双电荷注入/抽出模型。发色是源于电子的带间跃迁。这个模型最初是在 WO_3 的电致变色研究中发现和提出的，后来被广泛用来解释 WO_3 和 MoO_3 的光致变色和电致变色行为。以光致变色为例，MoO_3 或 WO_3 在紫外光照射下，价带中电子被激发到导带中，在价带中留下空穴，产生电子-空穴对，光生电子被 W^{6+} 或 Mo^{6+} 捕获，生成 W^{5+} 或 Mo^{5+}，同时光生空穴氧化薄膜内部或表面的还原物种。如水，生成质子 H，注入薄膜内部，与被还原的氧化物结合生成蓝色的钨青铜 H_xWO_3 或钼青铜 H_xMoO_3。蓝色是由于 W^{5+} 或 Mo^{5+} 价带中电子向 W^{6+} 或 Mo^{6+} 导带跃迁的结果，如图 15.7 所示。

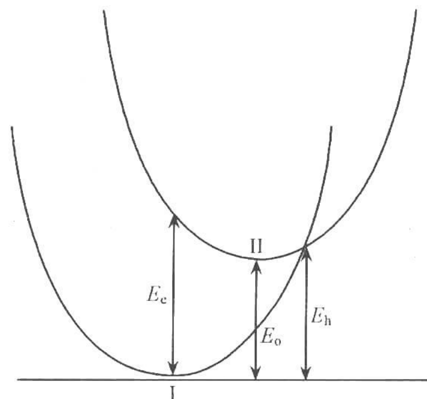
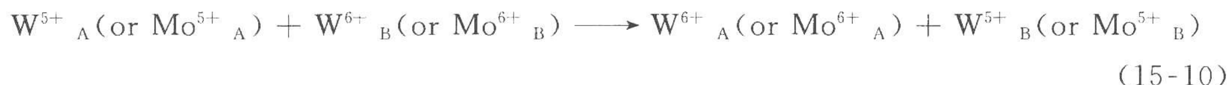


图 15.7　变色过程的能量跃迁示意图

还有一种变色机制是 Schirmer 等[80]提出的小极子模型，他们认为光谱吸收是由于不等价的两个钨原子（W^{5+} 和 W^{6+}）或（Mo^{5+}）和（Mo^{6+}）之间的极化子跃迁。注入电子被局域在 W^{5+} 或 Mo^{5+} 位置上，并对周围的晶格产生极化作用，形成小极子，入射光子被这些极子吸收，从一种状态变到另一种状态，简略表示如下：

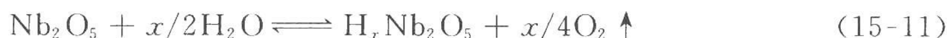


$$W^{5+}{}_{A}(\text{or } Mo^{5+}{}_{A}) + W^{6+}{}_{B}(\text{or } Mo^{6+}{}_{B}) \longrightarrow W^{6+}{}_{A}(\text{or } Mo^{6+}{}_{A}) + W^{5+}{}_{B}(\text{or } Mo^{5+}{}_{B}) \quad (15\text{-}10)$$

这种极子邻位的跃迁与 Faughnan 的带间跃迁基本是一致的，现在更多的人采纳邻位跃迁的显色机制。

尽管对光致变色已经进行了很多研究，但对变色机制的争论还没有结束。Bechinger 等[64,65]对双注入/抽出模型又提出了质疑。针对 WO_3 薄膜，他们提出新的变色机制和显色机制。由于该模型是直接从电致变色研究中提出来的，具体推导见第 15.4 节。

以上详细地介绍了 WO_3 和 MoO_3 的光致变色研究进展。除此以外，Nb_2O_5[41,42]，Rh_2O_3[40]等氧化物半导体，也具有光致变色特性。Nb_2O_5 的变色机制表示如下[42]：



$$Nb_2O_5 + x/2H_2O \rightleftharpoons H_xNb_2O_5 + x/4O_2\uparrow \quad (15\text{-}11)$$

着色、消色是两个竞争反应，在 O_2 存在下，Nb_2O_5 即使经受光照，也表现不出光致变色特性，但在有还原剂如乙醇的存在下，则有良好的光致变色性质。

15.2.3 小结

过渡金属氧化物的光致变色，是利用了其半导体的特性，对光辐射产生电荷分离，发生光化学反应。以低廉丰富的太阳能做能源，在能源和环境问题日益紧迫的今天，是具有重要意义的。光致变色材料不仅能用在显示、记录和光开关材料领域，还可以用做气体传感器等诸多领域。但是，这类材料的光致变色通常可逆性较差、耐疲劳性较低、着色后吸光度变化不大以及颜色变化单一(大多数过渡金属氧化物变色后呈蓝色)，因而在一定程度上限制了其实际应用和发展。正是在这样的背景下，复合光致变色材料得到了迅速发展。

15.3 无机/有机复合光致变色材料

无机/有机复合材料不仅结合了无机和有机材料的各自优点来发展多功能材料，更重要的是各组分间的相互协同作用为复合材料的性能改善和调控提供了新的方法和途径，为新材料的发展提供了新的契机。近几年来，无机/有机复合光致变色材料得到了迅速地发展，自组装技术、模板化学等方法和技术先后引入到复合光致变色材料的制备当中。通过有机组分内部的相互作用、无机组分-有机组分之间的协同作用提高了材料的光致变色性能，而有机材料结构和功能的多样性也为无机光致变色材料性能的调控和优化带来了广阔的探索空间。

15.3.1 光致变色机制

无机/有机复合材料中无机组分和有机组分之间的相互作用是决定材料性能的重要因素。以多酸的烷基铵盐作为模型化合物，Yamase 对金属氧酸盐类化合物的变色机制

进行了深入研究[81]。因为氧化态的过渡金属多酸化合物的中心金属离子具有 d^0 电子构型，所以仅在电子光谱的紫外-可见区域内有一个吸收带，对应着氧→金属(O→M)，即配体→金属的电荷转移跃迁(ligand-to-metal charge transfer，LMCT)。受到紫外光辐射后，电子从低能电子态(即能带模型中的价带，主要由 O_{2p} 轨道组成)激发跃迁到高能电子态(即能带模型中的导带，主要由金属的 d 轨道组成)。金属氧酸盐晶格中的基本跃迁如图 15.8 所示[81]。

图 15.8　含有电子给体和受体的多酸结构中电子跃迁的简单模型示意图

(a) 电荷载流子的产生；(b) 电子 e 和空穴 h^+ 的捕获；(c) 电子的受激释放；(d) 电子和空穴的复合

此模型图不仅适用于金属氧酸盐类化合物的变色过程，也适用于由于电子被晶格中适当格位所捕获而发生光致变色的金属氧化物体系，此时，O→M LMCT 跃迁对应着金属氧化物的导带和价带间的跃迁[82]。在杂多酸盐中，尤其是含有混合金属的多酸盐中，光辐射产生的载流子(电子或空穴)可以被电子势阱或空穴势阱捕获。这些由杂原子或抗衡阳离子产生的势阱(对应着能带模型中的杂质或晶格缺陷)提供了 O→M LMCT 能隙内的定域能量态。如果阱深 ΔE 大于 kT，则载流子从阱中热逃逸的概率很小，可以被忽略，此时处于介稳态。被捕获的载流子在受到热或光激发时可释放出来。光激发时，入射光的能量用于克服势垒 ΔE。O→M LMCT 激发能的弛豫过程包括能隙内的电子和空穴的非辐射复合和引起电荷转移发射的分子内能量转移。该分子内能量转移对应着 O→M LMCT 能隙，并且通过辐射复合和杂原子或抗衡阳离子的敏化发射过程来实现。如果以在 O→M LMCT 能隙内基于杂原子或抗衡阳离子的几个能级作为能量受体，将发生从 O→M LMCT 态到这些能级的能量转移，随后发生激发能的非辐射或辐射失活。O→M LMCT 态的 d^1 电子可以发生中心金属原子间的价间电荷转移(intervalence-charge transfer，IVCT)和(或)d-d 跃迁过程，从而使得可见光的吸收更加容易。相同类型的跃迁也可由 d^1 电子被电子势阱捕获而实现。以多钼酸烷基铵盐为例，在紫外光($\lambda < 400$ nm)照射下由于发生了 O→M LMCT 跃迁而变色，在暗处有氧存在时着色态能恢复到起始状态，此颜色改变可以重复多次。对着色后处于亚稳态的多钼酸烷基铵盐固体进行单晶 ESR 表征表明，O→M LMCT 的光激发可以诱导质子迁移到位于共边 MoO_6 八面体晶格中光还原性格位的桥氧原子上，该桥氧原子在光照前以氢键与烷基铵的氮相连，紧接着 d^1 电子与迁移到氧上的质子发生相互作用。同时，氧原子中因 O→M LMCT 跃迁而形成的空穴与氨基氮原子上的非键电子相互作用形成了电荷转移复合物。式(15-12)所示为固态中光还原性 MoO_6 格位的环境和电荷转移复合物的形成。电荷转移复合物的形成表明多钼酸盐晶格中由于 O→M LMCT 跃迁而产生的电子和空穴发生了电荷分离，正是由于此分离过程使得着色态能保持稳定。在有氧时，由于一个电子从钼原子转移给氧分子，着色的多钼酸盐将发生逆反应而褪色。

$$\text{R—NH}_2\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}\text{—Mo}^{\text{VI}}\text{O}_5 \underset{\text{O}_2,\text{加热}}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} \text{R—NH}_2\ \ \text{H}^+\text{—O—Mo}^{\text{V}}\text{O}_5 \qquad (15\text{-}12)$$

由此可见,氢键和质子转移对于复合体系光致变色过程的重要性,有机组分不仅作为质子给体使多酸着色并保持稳定,而且在光诱导的电荷转移复合物中作为电子给体以形成配位键。当以多电子的有机芳香化合物作为有机组分时,尽管有机组分和多酸之间可以发生电荷转移[83],但却以无机组分的不可逆还原作为代价的,因此有机组分的选取对复合材料的光致变色性能是至关重要的。

15.3.2 多酸的烷基铵盐

利用多酸和有机胺制备多酸的烷基铵盐是在分子水平上杂化的无机/有机复合材料。事实上,几乎所有能够发生可逆光致变色的电荷转移复合物都是多钼酸的烷基铵盐[81,84,85],尽管有些多钼酸盐光活性很低[81,86~88]。与过渡金属氧化物不同,多酸的烷基铵盐无论是在固体还是在溶液状态都具有光敏性。在大于或等于 O→M LMCT 跃迁能量的紫外光照射下,由于形成了混合价态的化合物 $M^{6+}M^{5+}O_5(OH)$[81],多酸的伯胺盐、仲胺盐、叔胺盐分别由白色变为紫色、粉红色或红棕色。利用水热方法制备的杂多酸烷基铵盐$[C_{10}H_{20}(NH_2)_2]_2 \cdot H_3PMo_{12}O_{40} \cdot (H_2O)_{7.5}$和$[C_{10}H_{20}(NH_2)_2]_2 \cdot H_3PW_{12}O_{40} \cdot (H_2O)_{1.5}$[86,88]都具有典型的层状结构,但其光致变色性能有着较大的区别。$[C_{10}H_{20}(NH_2)_2]_2 \cdot H_3PMo_{12}O_{40} \cdot (H_2O)_{7.5}$在紫外光照下,颜色由浅灰色变成深蓝色。但是,对于复合物$[C_{10}H_{20}(NH_2)_2]_2 \cdot H_3PW_{12}O_{40} \cdot (H_2O)_{1.5}$,却观察不到光致变色现象。

通常制备得到的多酸的烷基铵盐呈晶态,其水溶液呈浑浊状态,难以制备成膜。基于这一点,将所谓的超分子模板作用[89,90]引入到多酸烷基铵盐的制备中[91~93]可以很好地解决这一问题。即在长链有机胺的疏水作用力以及氨基头基与过渡金属之间较强的相互作用的协同作用下,多酸与有机胺自发形成溶胶状长程有序的层状结构,通过浇注、旋涂等方法可以成功制备$(C_{16}H_{33}NH_3)_4Mo_8O_{26}$($C_{16}$-Mo)[91,92]、$(C_{18}H_{37}NH_3)_5HMo_7O_{24}$($C_{18}$-Mo)[93]以及磷钼酸($PMo_{12}O_{40}^{3-}$,$PMo_{12}$ 或 $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$,P_2Mo_{18})/二甲基双十八烷基胺(DODA)[94,95]无机/有机复合薄膜。

X 射线衍射结果等表明,这类薄膜具有很好的超晶格结构,其中阴离子的骨架按一定的取向排列,每个无机层由一层阴离子的单分子层组成。图 15.9 所示为磷钼酸/二甲基双十八烷基胺无机/有机复合薄膜的可能结构。利用超分子模板作用制备的多钼酸的十六铵盐和十八铵盐薄膜都表现出很好的光致变色性能,如图 15.10 所示,新制得的 C_{16}-Mo 复合薄膜是无色半透明的,紫外光照射后变为紫色(λ_{max} = 480 nm)。着色后的紫色薄膜在室温下暗处放置很稳定,可以保存一年以上的时间。在氧气或空气中加热(70℃)后薄膜可以退色。从插图中的着色-消色循环能够看出复合膜具有良好的变色可逆性。而用—$N(CH_3)_3^+$ 基团取代氨基—NH_3^+ 后,有机/无机复合薄膜没有表现出光致变色特性,这也进一步证明了氢键和质子转移对光致变色的重要性,氨基—NH_3^+ 与多钼酸根离子组成的无机层可形成多重氢键,而—$N(CH_3)_3^+$ 与无机层之间主要靠静电作用相结合,无法提供质子[96]。

与 C_{16}-Mo 和 C_{18}-Mo 复合膜不同,磷钼酸复合体系变色后呈蓝色。需要强调的是,要想得到稳定的复合物溶胶,碳链需要足够长。当碳链短时,脂肪链疏水端的疏水作用较弱,不足以克服静电吸引作用,复合物将以固态形式沉淀下来。反之,当碳链增长时,疏水作用增强,能抑制静电作用而以有序的胶体形式存在。这种胶体由于有机分子的存在以

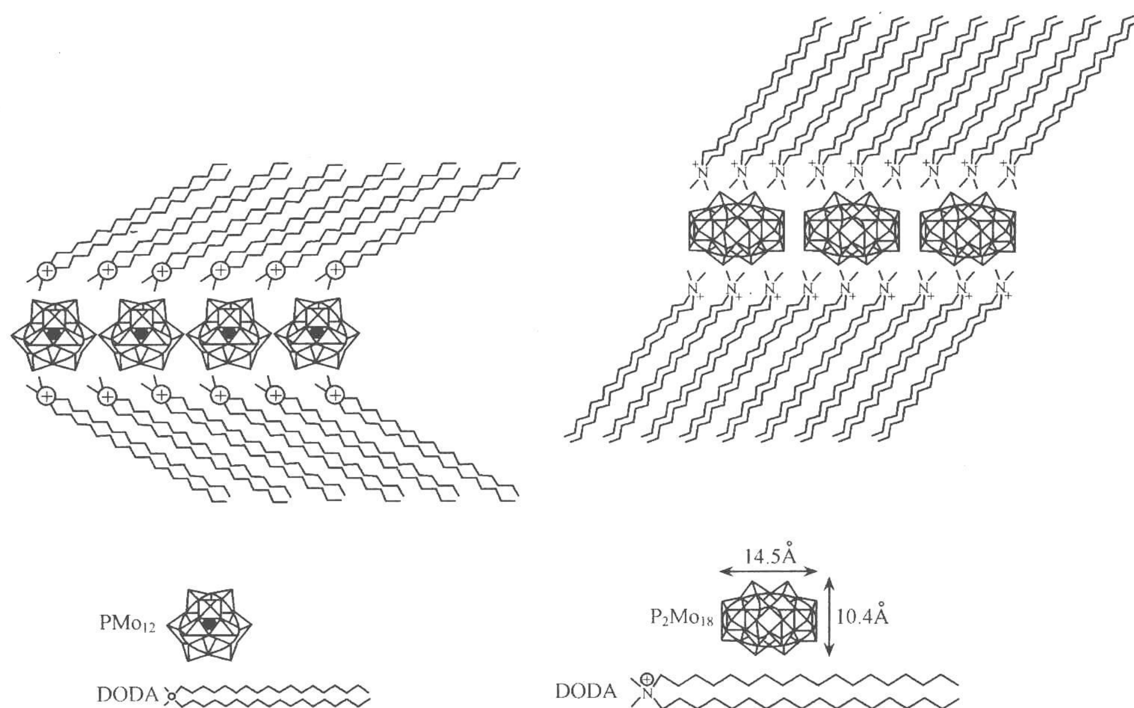


图 15.9　PMo_{12}/DODA 和 P_2Mo_{18}/DODA 复合膜的可能结构模型

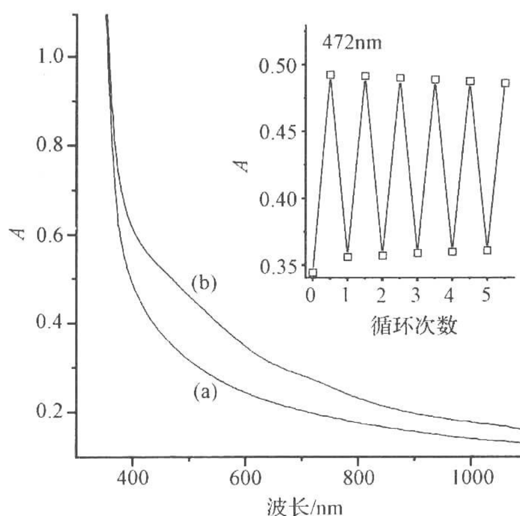


图 15.10　C_{16}-Mo 复合薄膜的吸收光谱

(a) 初始膜；(b) 着色膜，插入部分为着色-消色可逆循环

及取向优势，当溶剂挥发或除去后就能形成特定结构的复合材料[96]。

15.3.3　自组装多层光致变色超薄膜

1. 制备方法、结构表征和光致变色性能

自组装技术最早用于在固体表面制备单分子层膜[97]，逐渐发展出利用表面反应或相反电荷的静电相互作用交替沉积制备多层有序膜的方法。自组装方法是利用功能无机和有机组分在固体表面构筑超分子结构的一种简单有效的方法。因为多酸阴离子带负电，

可以利用一些光致变色多酸作为无机组分，而带有正电荷的有机双极性分子(二胺或二吡啶基有机分子)作为有机组分，通过自组装方法构建无机/有机复合光致变色超薄膜，其中多酸/有机组分的复合层能够达到40层甚至更多。除了静电相互作用以外，复合膜中杂多阴离子与有机组分之间还存在氢键、范德华力等相互作用[98,99]。

具有光致变色性能的 WO_3/4,4′-BAMBp [4,4′-二(氨甲基)联苯][98,100]、WO_3/4,4′-BPPOBp [4,4′-二-(5-吡啶基戊氧基)联苯][99,101]、WO_3/1,10-DAD (1,10-癸二胺)[102,103]、PM_{12}/1,10-DAD ($PM_{12}=H_3PM_{12}O_{40}$，M ═Mo[104]、W[104~106])、SiM_{12}/1,10-DAD ($SiM_{12}=H_4SiM_{12}O_{40}$，M ═Mo[104]、W[104])以及 $K_{12.5}Na_{1.5}[NaP_5W_{30}O_{110}]$/聚乙烯亚胺[107]以及$[W_{10}O_{32}]^{4-}$/聚乙烯亚胺[108]等复合薄膜已经通过自组装技术制备得到。

借助原子力显微镜可以对自组装单层多酸薄膜的形貌特征进行观测[109]，如图15.11所示。从图中可以看出，吸附的多酸单层膜形成了许许多多的岛状区域，每个区域的大小介于几个纳米到十个纳米之间。单层膜的厚度大约在4 nm。这表明利用自组装方法制备的磷钼酸单层膜是以多聚的磷钼酸阴离子组成，而不是以单分子态的形式吸附而得到的。

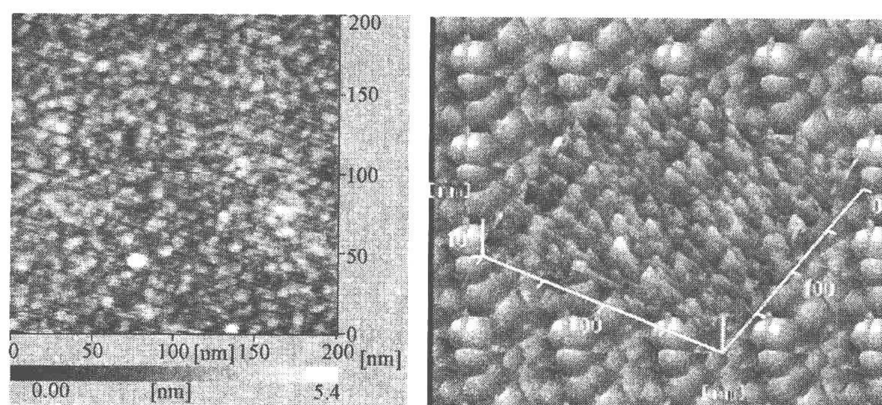


图 15.11 所制备的磷钼酸单层膜的AFM平面扫描和立体图像

紫外可见吸收光谱是监测自组装多层膜组装过程的惯用方法。图15.12是紫外-可见吸收光谱随自组装层数增加的典型变化过程[98]。随着多层膜层数的增加，多层膜中无机组分和有机组分的吸收也呈线性增加，可以看出石英基片上多层膜的生长是一个线性的过程，同时也证明了此自组装多层膜具有良好的层状结构。随着膜层数的不断增加，自组装多层膜的吸收峰位没有发生改变，说明层与层之间的分子没有发生聚集。

自组装多层膜的层状结构还可以通过X射线衍射技术来表征，从衍射峰的位置可以计算出多层膜的层间距。此外，红外光谱、拉曼光谱都是研究自组装膜中各种相互作用的有效手段，尤其为膜变色前后结构和相互作用的变化提供了可靠信息。X射线光电子能谱也经常用于研究变色过程中金属价态的改变和氨基中N结合能的变化。借助紫外可见吸收光谱，可以发现在这些自组装膜中，有机分子或者倾斜[98~101]或者垂直[102,103,105,106]于无机组分排列。更重要的是无机组分在复合膜中没有发生结构改变，这些多阴离子要么是吸附到有机层上要么是穿入有机层中形成无机/有机离子复合物[110]。通常情况下，钨杂多酸制备的自组装膜的层间距要比相应的钼杂多酸自组装膜小。

上述无机/有机自组装复合膜都具有可逆的光致变色性能。在紫外光照射下，复合膜

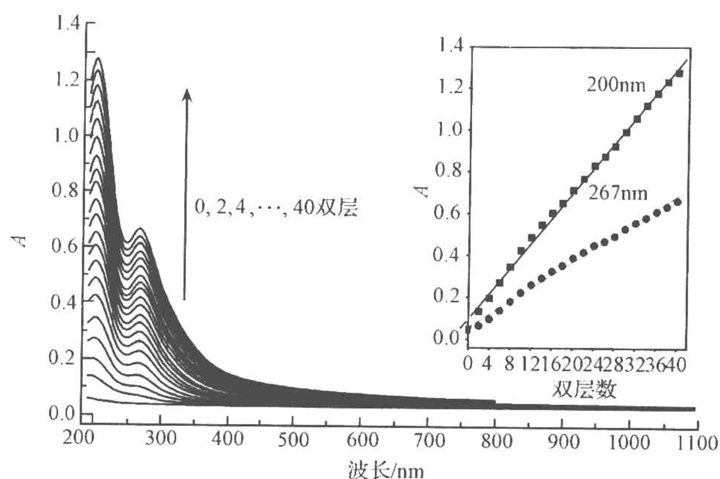


图 15.12　不同层数 WO_3/4,4'-BAMBp 自组装多层膜的吸收光谱

插入图为不同波长处的吸光度与层数的关系图

在可见光区的吸收增加，如图 15.13 所示[103]。在有氧的条件下对着色膜加热一定时间(70℃,1～2 h)可以使膜的吸收回到初始状态。表 15.2 比较了部分复合膜着色前后在可见光区的吸收变化。大量的实验研究表明这些自组装复合膜的光致变色机制与多酸的烷基铵盐相似。

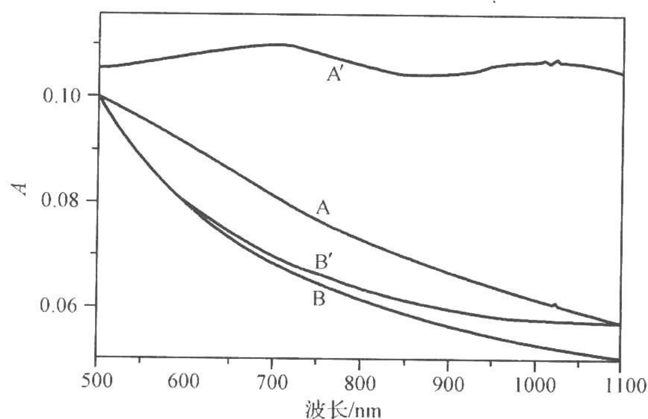


图 15.13　28 层 WO_3/1,10-DAD(A,A')和 40 层 WO_3/4,4'-BAMBp(B,B')自组装膜的吸收光谱

A 和 B:新制备和褪色后的吸收光谱;A'和 B':在空气中紫外光照 3min 后的吸收光谱

表 15.2　不同组分的自组装多层膜光致变色前后在可见光区的吸收变化[104]

项目	WO_3/4,4'-BAMBp	WO_3/4,4'-BPPOBp	WO_3/1,10-DAD	PMo_{12}/1,10-DAD	$SiMo_{12}$/1,10-DAD	PW_{12}/1,10-DAD	SiW_{12}/1,10-DAD
层数	40	40	28	40	40	40	40
膜厚	27	28	78.7	70	68	64	65
1050nm 处的吸收变化(ΔOD)	0.0055	0.0084	0.045	0.168	0.151	0.030	不明显

2. 优良的光致变色可逆性

如前所述，尽管人们发现了许多能够光致变色的多酸盐[81,111]，但是只有很少一部分具有变色可逆性。对于变色性能突出的过渡金属氧化物 MoO_3 和 WO_3 而言，一旦着色样品在氧气中加热褪色之后光致变色就不能够再次发生[112~115]。虽然也需要在有氧条件下加热进行消色，大部分自组装方法制备的无机/有机复合薄膜都表现出了优良的光致变色可逆性：WO_3/4,4′-BAMBp 多层膜可以进行可逆的光着色-消色循环 20 余次，WO_3/4,4′-BPPOBp 和 PMo_{12}/1,10-DAD 体系性能更加优越，光着色-消色循环可多达 50 余次[116]。这种可逆性对于信息存储、显示以及光开关等方面的应用尤为重要。

这种可逆性的巨大差异来自于不同的变色机制。对于过渡金属氧化物来说，氧空位和缺陷的存在对光致变色是至关重要的[28,112,113,117]。如果变色是由氧空位或缺陷导致的缺陷带从价带捕获 1 个或 2 个电子形成 F 色心引起的，在氧气中加热的消色过程会破坏这些氧空位和缺陷，因而着色-消色过程不可逆。如果变色是源于钼青铜和钨青铜的产生，光照导致的水分子的分解就是着色的关键。吸附在表面或界面处的水在光照下可以分解成质子和高活性的氧原子[28]，样品中的氧空位或缺陷能够将氧自由基迅速捕获从而抑制了逆反应的发生。因此消色过程对氧空位或缺陷的破坏使得其逆反应快速发生而无法再次着色。过渡金属氧酸的烷基铵盐则不同，不可逆光致变色是由着色和消色过程中一些未知的副反应引起的[81]。

对自组装复合体系尤其是含有氨基头基的体系而言，我们发现其变色机制同过渡金属氧酸盐相似，光激发形成了着色的电荷转移复合物[式(15-12)]。当着色物种在有氧条件下加热时，其逆反应就会发生。其消色过程是由一个电子从低氧化态的金属离子向氧分子转移引起的[式(15-13)]，因此加热过程不会破坏与着色过程相关的任何物种，从而表现出优良的光致变色可逆性。



$$O_2 + M^{5+} \longrightarrow O_2^- + M^{6+} \quad (15\text{-}13)$$

3. 高的光致变色响应值

无机/有机自组装多层膜不仅表现出了良好的光致变色可逆性，而且具有很高的光致变色响应值。从上面的表 15.2 中，我们不难看出由钼系多酸制备的复合膜通常具有较高的光致变色响应值，而钨系多酸复合膜则表现出较小的光致变色响应值。不仅如此，钼系多酸复合膜的褪色速度也要远远慢于钨系多酸复合膜。这一现象在高分子包埋的多酸体系中也可以观察到[118,119]。

多酸/有机复合材料的光致变色性能与多阴离子的还原电位和有机分子的给电子能力密切相关[120]，从前面所提到的光致变色机制我们可以很容易地理解这一点。光激发下，电子从 O 2p(即能带模型中的价带)激发跃迁到中心金属的 d 轨道(即导带)。很显然，价带电子跃迁越容易发生，被还原的中心金属离子越难被氧化，光致变色性能就越好，因此具有高还原电位的多酸应该表现出更好的光致变色响应。我们知道 Mo^{6+} 的能级低于 W^{6+}[121]，因此多钼酸的还原电位比相应的多钨酸要高。同时，从表 15.3 中我们还能看出，随着杂多酸还原电位的逐渐降低，杂多酸的 O 2p 电子结合能逐渐增大(对应于紫外吸收光谱上 O→M 的电子跃迁峰的逐渐蓝移)。这是因为无论是还原电位还是价电子

的结合能都反应了多酸给出和得到电子的能力。因此,我们可以根据还原电位和价电子结合能来选取适当的多酸来构建复合体系,使其具有更高的光致变色响应值。表 15.3 中的实验结果证实了光致变色响应与多酸还原电位或 O 2p 价电子结合能之间的相互关系。当杂多酸的还原电位以 $H_3PMo_{12}O_{40}$、$H_4SiMo_{12}O_{40}$、$H_3PW_{12}O_{40}$、$H_4SiW_{12}O_{40}$ 的顺序递减时,相应的复合膜的光致变色响应值也依次降低。另外,理论计算的结果证明钼系杂多酸具有比钨系杂多酸更好的质子结合力[122,123],说明光致变色过程中质子转移到钼系杂多酸远比转移到钨系杂多酸要容易,这也是导致钼系杂多酸比钨系杂多酸具有更高的光致变色响应值的一个可能原因。

表 15.3　杂多酸/1,10-癸二胺自组装膜的比较[104]

POM	还原电位	O 2p 电子结合能	O→M LMCT	薄膜中五价钼或钨的浓度	变色响应值（ΔABS）*	薄膜厚度/nm
PMo_{12}	0.27	6.45	310	32	0.168	70
$SiMo_{12}$	0.23	6.5	306	28	0.151	68
PW_{12}	−0.02	7.0	269	5	0.01	64
SiW_{12}	−0.24	7.22	260	0	0	65

* 光照时间为 10 min。

正如表 15.3 所示,一些自组装复合体系(如 PMo_{12}/1,10-DAD 和 $SiMo_{12}$/1,10-DAD)确实表现出了很高的光致变色响应值。事实上,70 nm 厚的自组装薄膜的光致变色响应值即与 1 μm 厚的 MoO_3 薄膜相当[104],而几十纳米厚的 MoO_3 薄膜光照前后却只有微小的颜色变化。即使在氨基质子化的基片表面只沉积一层磷钼酸时,我们也观察到了光致变色现象[109]。在紫外光的照射下,透明的薄膜变成浅蓝色。图 15.14 是单层膜在紫外可见区的吸收光谱图。图 15.14(a)中的实线部分即为单层膜的光致变色曲线。这种颜色变化用带有彩色 CCD 相机的显微镜也可以观测到[图 15.14(b)]。当在磷钼酸单层膜上再组装一层有机胺分子后,薄膜的光致变色响应增加一倍,表明有机组分参与了变色反应,使被还原的钼离子数成倍增加。这一显著的性能对于器件的微型化,尤其是三维超高密度光存储器件具有重要意义。

众所周知,无论是在自组装膜还是在过渡金属氧化物膜中,质子、光生电子和空穴都在光致变色过程中起重要作用,自组装膜的优良光致变色性能也可能与这些电荷的行为以及更有效地利用激发光有关。在过渡金属氧化物膜中,光生空穴需要扩散到界面或表面以氧化吸附水或有机小分子,生成的质子在膜内剩余电子形成的电场作用下注入薄膜内部,与被还原的氧化物结合生成青铜化合物。很显然,在这一过程中空穴和质子都存在一个质量传输步骤,很可能使光致变色活性受限。其次,MoO_3 膜的光致变色响应随着膜厚的增加而提高[124],并在膜厚达到光入射深度($1/\alpha$ 约为 1 μm,α 为吸收系数)时为最大,这意味着膜厚很可能和有效利用激发光相关。最后,像 MoO_3 这样的宽禁带氧化物半导体一般具有较小的电荷迁移率和比较短的空穴(少数载流子)扩散长度[125],因此能够进行光化学反应的载流子主要是在耗尽层产生,也就是说只有接近表面或界面的很薄的一层 MoO_3 参与了光致变色反应。

而对于自组装膜而言,情况就截然不同了。首先,要形成着色物种不需要空穴和质子的长距离传输;其次,与 MoO_3 不同,因为尺寸较小,多酸团簇或纳米颗粒中应该不存在耗

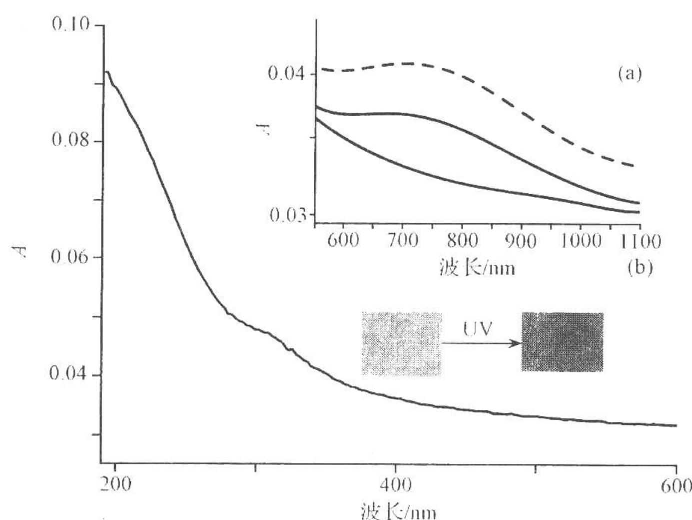


图 15.14 磷钼酸单层自组装薄膜的紫外-可见吸收光谱图

插图(a)是磷钼酸单层膜在紫外光照 5min 前后的紫外-可见吸收光谱(实线部分),
虚线是单层膜上面再次组装一层有机胺后的光致变色响应。插图(b)是用带有彩色
CCD 相机的显微镜拍摄的单层膜变色前后的照片

尽层,可能全部光生载流子都参与了光化学反应。更重要的是,我们发现在洁净的基底上沉积磷钼酸分子时观察不到明显的光致变色响应,由此可以推断只有与氨基头基反应的钼原子才是可光还原的[109]。这里的质子不仅来源于有机胺(对于每层 PMo_{12} 而言),而且来源于预处理的氨基硅烷(对于第一层 PMo_{12} 而言)。再次,Moriguchi 和 Fendler[110] 认为在超薄自组装膜中几乎所有的多阴离子都具有电化学活性并对电致变色有贡献,考虑到多酸的光致变色和电致变色的相似性[81],可以推断自组装膜中几乎所有的多阴离子可能都具有光化学活性并参与了光致变色反应。最后,自组装膜对光的多层反射很可能也提高了光的有效利用率[116],但是目前还没有足够的实验证据来证明这一点。

除此之外,复合膜着色和褪色过程的快速响应一直是人们争论的焦点。一些人认为钨系杂多酸复合膜比纯 WO_3 膜的着色速度和消色速度都要快[126],但迄今为止也没有相关方面的详细报道。至少从原理上说,因为复合体系着色和消色过程中只发生分子内配体→金属的电荷转移和(或)分子间的电荷转移跃迁[式(15-12)],而不需要质子和空穴的长距离传输,所以我们可以预期其应该具有比纯无机材料更快的响应速度。

15.3.4 过渡金属多酸/高分子复合光致变色薄膜

如前所述,尽管分子复合体系如多酸的烷基盐等可以通过溶胶-凝胶方法来制备薄膜,但是干燥过程中的收缩将不可避免地带来膜的龟裂。为了克服这一缺点,可以采用纳米复合的方法,纳米复合方法是提高纳米颗粒的可加工性和稳定性的新方法[127]。构建纳米复合物的基本原则要求各组分在可加工性基质(高分子、玻璃、陶瓷等)中进行深度混合。高分子纷繁多样的结构和功能特性使其成为纳米复合材料的常用基质,因此可以利用与过渡金属有较强相互作用的高分子作为基质,制备过渡金属多酸/高分子复合光致变色薄膜。这种复合材料的最大优越性在于高分子基质提高了多酸纳米团簇的稳定性使其能够均匀分散在复合体系中[128]。为了得到性能优良的复合薄膜,高分子的选取要遵循

以下原则：第一，具有良好的成膜性，在固体基底上附着性强；第二，在水或其他适当的有机溶剂中具有较高的溶解度，防止反应过程出现相分离；第三，含有易与许多无机盐络合的能力以保证无机组分的良好分散；第四，所形成的膜具有良好的光学性能，即对可见光具有较高的透过率。通常用于构建光致变色薄膜的高分子包括聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等。

1. 多酸/PAM 复合膜

以聚丙烯酰胺(PAM)作为基质，以 Keggin 结构的磷钨酸(PW_{12})[118,129,130]和磷钼酸(PMo_{12})[118]以及 Dawson 结构的磷钨酸($P_2W_{18}O_{62}^{6-}$)和磷钼酸($P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$)[119]作为光活性组分可以得到具有光致变色性能的复合膜。

以 PW_{12} 为例，在 PAM 基质中，PW_{12} 的几何构型得以保持，并通过与 PAM 的氢键作用构建了电荷转移的桥梁[118,129,131]。这些氢键(N—H…O)与通常的氢键一样是比较弱的相互作用，键能大约为 20 kJ · mol^{-1}[132]。PW_{12} 团簇或纳米颗粒均匀地分散在 PAM 基质中：浓度较低(9 wt% PW_{12})时，PW_{12} 纳米颗粒大约为 50 nm，而浓度高(38 wt% PW_{12})时可达到 65 nm 并伴有聚集[128]。通过改变 PW_{12} 的浓度，可以控制 PW_{12}/PAM 膜中 PW_{12} 在紫外光照下光还原的程度[128,133]，当浓度较低时(9 wt%～28 wt%)，PW_{12} 可以被还原为杂多蓝，且反应是可逆的；而浓度较高时(质量百分比为 38%～44%)，PW_{12} 被还原为杂多棕(高还原产物)[133]，并且反应不可逆。这种棕色膜可用于永久性光存储材料而蓝色膜则可用于可擦信息存储材料。不同浓度 PW_{12} 的复合膜的价间电荷转移(IVCT)跃迁能(吸收光谱的吸收峰位)分别如下：9 wt%～28 wt%，2.0 eV(620 nm)；38 wt%，2.3 eV(540 nm)；44 wt%，2.7 eV(460 nm)。

复合膜光照前在可见光区没有吸收。PW_{12} 含量低的复合膜光照着色后在可见光区有两个吸收峰(图 15.15)[134]：一个位于 600～700 nm，对应着 IVCT 跃迁，另一个位于 490 nm，对应增强的 *d-d* 跃迁[135,136]。同时，着色过程中还生成了有机自由基[129,133,134,137]。着色膜在有氧的条件下加热可以消色，但在空气中放置却不会褪色。这和溶液不同，PW_{12}/PAM 溶液变色后在空气中放置颜色就会逐渐消退。这种差异与氧在高分子网络中的扩散速度有关[129,133,137]。此外，光照前无色的复合膜溶于水，而光照着色后的薄膜可以在水中稳定存在，这是因为高分子发生了自由基聚合而形成交叉网络的缘故。

如图 15.15 所示，*d-d* 跃迁不是价间跃迁，因此吸收波长不受阴离子还原程度的影响[135,136]，但 IVCT 带的峰位和强度都随光照时间的延长而逐渐发生变化。这是因为随着光照时间的增加，光还原过程由一电子还原逐渐转变为两电子还原。光照 2 min 后，IVCT 带的峰位在 720 nm 附近(1.7 eV)，对应于多酸的一电子还原态[135,138]，延长光照时间，IVCT 带逐渐蓝移。光照 10 min 后，IVCT 带的峰位在 620 nm 附近(2.0 eV)，对应于多酸的两电子还原态[135,138]。两电子还原态的 IVCT 相对强度几乎是一电子还原态的两倍。

另外，在制备过程中进行超声处理会对复合膜的微结构和光致变色性能产生很显著的影响[131,139]。超声化学源于超声气蚀现象，即气泡在液相介质中的形成、长大和破裂。超声化学是在复合材料中制备分散性好的纳米颗粒的有效手段[140～142]。虽然对于 PW_{12}

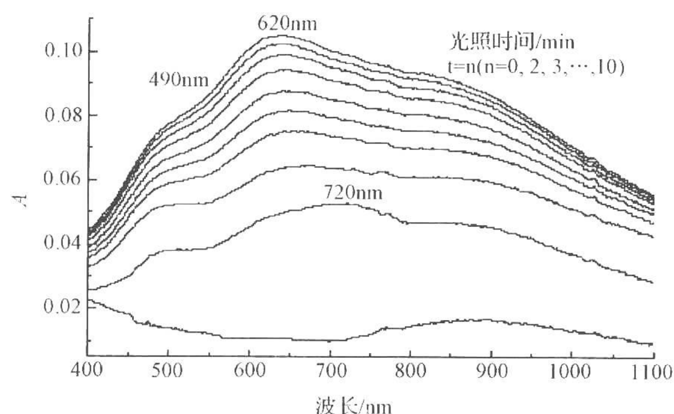


图 15.15 含有 9 wt% PW_{12} 复合膜的紫外-可见吸收光谱

浓度较高的复合膜在超声后稳定性会略有下降[139]，但超声后 PW_{12} 纳米颗粒彼此分开，在高分子基质中能够均匀分散，与之相比较，没有超声的复合膜中纳米颗粒则团聚在一起[131]。不仅如此，与未超声样品相比[118,133,134]，超声处理体系还有一个突出的特点：PW_{12} 浓度较高的未超声样品，光照后形成不可逆的杂多棕，而经超声处理的相应样品，即使经过长时间的紫外光照（如 40 min），仍然形成杂多蓝[131]，并且呈现出良好的可逆性。我们相信这种差别来源于复合体系中超声化学对于界面相互作用的控制[131,139]，这种界面相互作用主要是氢键和静电力引起的非共价相互作用。在复合体系中存在两种不同的界面相互作用：一个是杂多阴离子和高分子基质之间的相互作用，另一个是高分子链之间的相互作用。超声处理后前者得到了增强而后者被削弱，使复合材料的微观结构和光致变色性能都发生了改变。

2. 磷钼酸/PVP 复合膜的可见光变色和热致增幅

作为一种良好的电子受体，紫外光照下杂多酸可以与有机电子给体相互作用从而发生变色反应，这种变色行为与有机电子给体的性质有很大的关系，在对聚乙烯吡咯烷酮（PVP）分散的 PW_{12}[143] 和 PMo_{12}[144] 无机/有机复合膜的研究中，我们发现 PVP 作为分散介质和电子给体，不仅大大提高了复合薄膜的紫外光致变色响应，而且更为重要的是，PMo_{12}/PVP 复合薄膜还具有可见光变色性能和热致增幅效应，这在信息存储的应用上具有重要意义。

PMo_{12}/PVP 复合薄膜在 400～500 nm 的可见光区间具有一定的吸收，当用 400～500 nm 的可见光对薄膜进行照射时，薄膜可以由淡黄色变成深蓝色。将变色后的复合薄膜在氧气中 70℃加热足够长时间（3 h）以后，薄膜又可以褪色回到初始状态。另外，变色后的 PMo_{12}/PVP 复合薄膜，在室温条件下暗置可以保持长时间的稳定（放置一个月颜色基本没有变化）。这表明复合薄膜具有比较好的可逆性和稳定性。但是，PMo_{12}/PVP 复合薄膜的可见光光致变色过程是一个相对缓慢的过程，需要长时间的光照（几十分钟）才能获得高的光致变色响应，这对于信息存储等应用而言显然是极为不利的。热致增幅效应则有效地弥补了这一不足，并有可能为其开辟新的应用领域。图 15.16 是 PMo_{12}/PVP 复合薄膜经光照和氮气气氛中加热处理过程的吸收光谱变化。可以看出，在可见光光照 30s 后，薄膜在可见区的吸收略有升高，此时在 800 nm 处的吸收变化约为 0.02

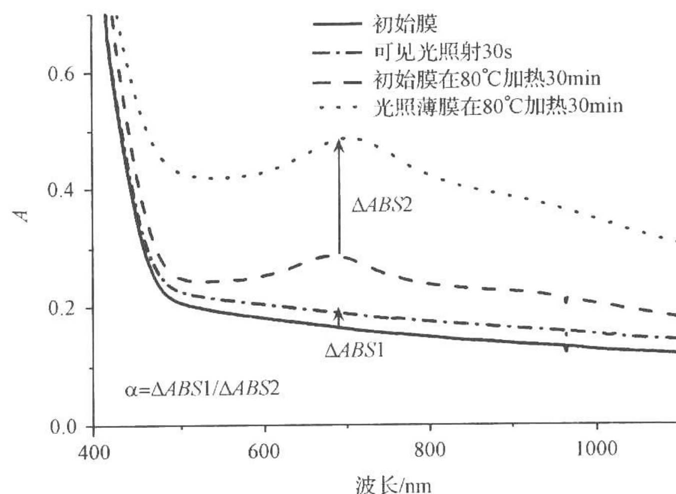


图 15.16 PMo_{12}/PVP 复合薄膜在不同阶段的紫外吸收光谱

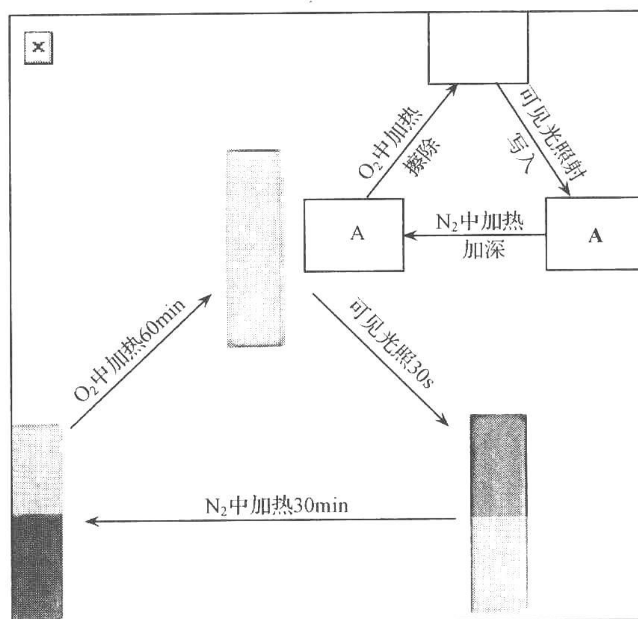


图 15.17 PMo_{12}/PVP 复合薄膜在不同阶段的照片

($\Delta ABS1$),加热 30 min 后,薄膜在 600～800 nm 处出现一个宽峰,发生了热致变色。此时,光照部分和未经光照部分的最大吸收差为 0.2($\Delta ABS2$),是初始状态吸收差的 10 倍。从图 15.17 中薄膜在 3 个状态下的照片可以更直观地看出这种热致增幅效应,将薄膜的一半遮盖,可见光照射 30 s 后,光照部分呈现淡淡的蓝色,未光照部分没有变化,可以看到这两部分之间有条很浅的分界线。而在氮气气氛下加热 30 min 后,这条分界线变得十分清晰。加热变色后的薄膜可以在氧气气氛下褪色,将着色后的薄膜在氧气中 70℃加热 2～3 h,薄膜可完全退回到初始状态。如此反复循环,发现薄膜具有良好的可逆性和耐疲劳性(图 15.18)。

这种热致增幅现象表明样品光照前后热敏性有显著差异。薄膜经 30 s 光照后电阻率降低了近一半,从 46.5 kΩm 降低到 21.3 kΩm,说明光照使薄膜的导电性大大增加。这是由于短时间的光照使一些电子激发到金属的 d 轨道,形成还原态的 Mo^{5+} 从而增加

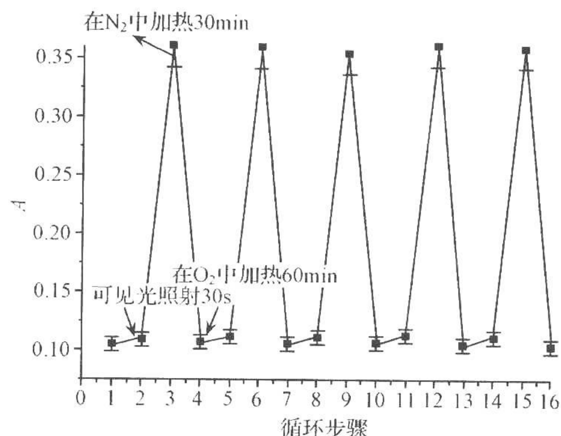


图 15.18 PMo_{12}/PVP 复合薄膜热致增幅效应的可逆性

了薄膜的导电性[145]。而导电性增加无疑有利于体系内热致电子的传输过程，加速了膜中 Mo^{6+} 的还原以及与之相伴随的颜色变化，更多的 Mo^{5+} 形成又会进一步加速热致还原反应。热处理过程中薄膜的电阻率呈现逐渐降低的趋势，而光照样品电阻率降低的速度大于未光照样品。众所周知，电子也是热导体，通常来说，电阻率越低，则热导率越高[146]。因此，光照样品应该具有比未光照样品更高的热导率，对热处理有更高的敏感性。热致增幅现象实质上是一种光致变色和热致变色相互促进的结果。

基于这种现象我们提出了一种新的数据存储模式，如图 15.17 所示，首先经过短时间的可见光照射将一个信息写入薄膜，由于照射时间较短，薄膜变色不明显，很难将这一写入的信息读出来，称之为潜影态；一旦需要，可以利用热致增幅效应使写入信息得到显著增强，从而达到可以被仪器读出的程度，称之为显影态。同时，写入的信息还可以通过与氧气反应的方法擦除，回到起始态。这种存储模式无疑在信息加密存储方面有着潜在的应用。

另外，$H_{12}[EuP_5W_{30}O_{110}]$[147] 和 $K_{12}[EuP_5W_{30}O_{110}]$[148]也可以分散到 PVP 中制备复合光致变色薄膜，其变色性能与 PW_{12}/PAM 相似。除了 PAM 和 PVP，PVA 也已经成功用于分散 WO_3、$H_4W_{10}O_{32}$、PW_{12}、SiW_{12}、PMo_{12}、$H_4GeW_{12}O_{40}$、$H_3PW_{11}MoO_{40}$ 和 TiO_2 等制备高稳定性的光致变色复合材料[149~160]，PEG 则多用于制备 WO_3 的复合材料[161~164]。

15.3.5 多酸/有机胺改性的二氧化硅纳米复合薄膜

利用 3-氨丙基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯的共水解反应可以得到有机/无机复合材料，将 PMo_{12}，PW_{12}或 SiW_{12}分散到这种复合基质中可得到一系列具有可逆光致变色性能的纳米复合薄膜[165~168]。事实上，早在 1994 年由正硅酸乙酯和四乙烯基乙二醇制得的基质就已经用于 PW_{12}复合材料的制备[169]。而类似方法制备的 SiW_{12}复合材料中，SiW_{12}可以很好地分散在有机/无机基质中[170]。

由这种方法制备得到的凝胶膜呈无定形状态[165~167,171]，Keggin 型的杂多阴离子均一地分散在有机胺改性的二氧化硅凝胶中，并且阴离子和有机阳离子($R\text{-}NH_3^+$)之间有较强的相互作用(如：氢键、静电作用和其他非共价作用力)。Judeinstein 等认为在这种杂化体系中也可能形成化学键[169]。光照之前，所有复合膜在可见区都没有吸收。用紫外光照射后，由于多酸阴离子的一电子还原，复合膜由无色变为蓝色。相应的，在吸收光谱中出现两个宽的吸收，分别是 486 nm 和 659～745 nm(PW_{12}复合膜)，或者 689～720 nm

(SiW_{12}复合膜)[165]。与 PW_{12}/PAM 复合体系相似,这些峰分别归属于增强的 *d-d* 跃迁和价间电荷转移(IVCT)。随着光照射时间的延长,前者没有发生变化,而后者逐渐蓝移,这是由于多酸阴离子的还原程度逐渐加深,超出了一电子还原态。相比之下,因为 *d-d* 吸收带被价间电荷转移带所掩盖,PMo_{12}复合膜仅仅在 720 nm 处出现一宽的吸收峰。光着色样品在氧气存在的条件下可以消色,并且在紫外光照射后,可以再次被着色。同时,在 PMo_{12} 复合膜的消色过程中,872 nm 的吸收峰逐渐凸现,并且在整个消色过程中下降缓慢,要低于 720 nm 处吸收峰的降低速度(图 15.19)。这一吸收峰可归属于另一个价间电荷转移,其跃迁能量远远低于 *d-d* 跃迁,应该是由所谓的"超团簇"("extra-group")过程引起的[165,172]。值得注意的是,随着着色-消色循环次数的增多,PW_{12}复合膜的可逆性有所下降,这是由基质刚硬的微环境效应所致。包含 PMo_{12}的有机胺修饰的二氧化硅复合膜同时还具有热致变色性能[171]。

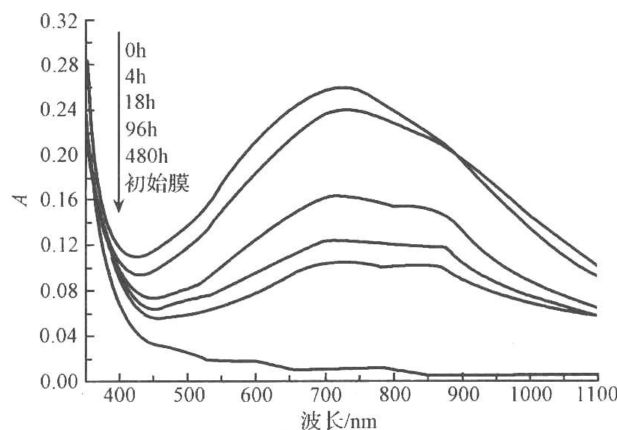


图 15.19　PMo_{12}复合膜消色过程的吸收光谱

除了上述复合体系之外,利用有机官能团修饰的多酸还被直接固定于高分子骨架上制备无机/有机复合高分子光致变色材料[173,174]等。总之,尽管多酸的光致变色性能很差,但以多酸为基础制备的无机/有机复合薄膜却表现出很高的光致变色响应,尤其以钼系杂多酸复合材料为代表。只有 70 nm 厚的 $H_3PMo_{12}O_{40}$或 $H_4SiMo_{12}O_{40}$与 1,10-癸二胺形成的超薄膜的光致变色响应即可与 1 μm 厚的 MoO_3 膜相媲美。不仅如此,即使是 $H_3PMo_{12}O_{40}$与有机胺的单层复合膜(只有 2～4 nm 厚)的光致变色也可以很容易地观测到。更为突出的是,与纯粹的 MoO_3 和 WO_3 不同,通过在氧气中加热褪色,许多复合膜都可以实现良好的光致变色可逆性。另外,随着多酸还原电位的升高或多酸中 O 2*p* 结合能的降低,复合材料的光致变色活性逐渐增大。除了在过渡金属氧化物和多酸中通常观察到的蓝色以外,复合材料还可以变成紫色、棕色等。

15.4　过渡金属氧化物的电致变色

15.4.1　简介

电致变色(electrochromism)是指材料在外加电场或电流的作用下,颜色从一种状态 *a* 变到另一种状态 *b*,改变电场或电流方向时,颜色能可逆返回的现象。电致变色材料具有以下特点:

(1) 低工作电压,−1.5V ～ +1.5V;

(2) 观察角大且无方向性;

(3) 功耗比发光二极管和液晶都低;

(4) 可逆着褪色;

（5）循环寿命长。

由于这些优良特性，电致变色材料可以应用在①能量转换；②光线调节；③信息记录；④ 显示材料等领域。而且，到目前为止，已经开发出一些实用器件：如日本的玻璃厂家做出了电致变色玻璃和汽车防眩镜；利用电致变色做成的高压线漏电检测器；可调光的电致变色太阳镜等。电致变色现象在国际上已经成为一个独立的课题，引起广泛重视，第一届国际电致变色会议于 1994 年 10 月在 Murano-Venice 召开[175]。

20 世纪 70 年代，S. K. Deb 首次发现了氧化钨和氧化钼半导体在室温下的电致变色现象[45]，此后，电致变色材料成为一个被广泛关注的课题。与光致变色相比，电致变色的研究历史更长。目前研究较为广泛的电色材料基本上是在一种浅色态和一种深色态之间变化。按照显深色时材料得失电子的情况，可以将电色材料分为阳极材料，如 NiO_x，Rh_2O_3 等和阴极材料如 WO_3、MoO_3、TiO_2 和 Nb_2O_5 等。同样，WO_3 和 MoO_3 因其优良的电致变色特性，在众多的过渡金属氧化物中脱颖而出，成为最有希望的电致变色材料。

无机电色材料的电致变色过程中伴随着金属离子价态的变化，但与通常的氧化还原反应又有着很大的区别[176]。①显色物质 A_xMO_y 形成时其体积不变，离子的注入类似于向物质掺杂，而氧化/还原反应是物质在阳极或阴极的生长，体积会随着操作时间而变化；②A_xMO_y 中 x 是变化着的，但还属于同一连续相（continuous phase）的变化，而氧化还原反应是单一相（single phase）的生长；③A_xMO_y 的着色/消色过程的反应动力学与固体/电解质界面以及固体内的性质紧密相关，而氧化还原反应只和电极/电解质界面的性质有关。

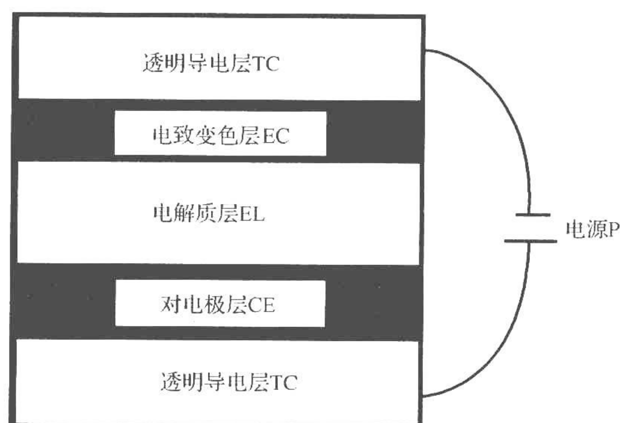


图 15.20　电致变色器件结构图

电致变色体系基本由以下几部分组成，外加电源 P(power)，透明导电层 TC (transparent conductor)，电致变色层 EC (electrochromic layer)，电解质层 EL (electrolyte)，对电极层 CE（counter electrode）或离子储存层 IS（ion storage）。如图 15.20 所示。

电色现象的研究很多，各种不同的薄膜在不同的条件下，会表现出许多不同的特性，这里主要以 WO_3 和 MoO_3 的电致变色研究为代表，对电色体系各个部分进行介绍，对其他电色材料仅做简要阐述。

15.4.2　组成

1．外加电源 P

电致变色中，外加电源是颜色发生和消除的动力源泉。应满足以下要求：容易控制，输出稳定，变向方便。提供的电压在 $-3\sim3$V，电流在毫安至微安量级。许多型号的恒电位仪，恒电流仪都能满足要求，这也是最常用的方法。为了提高智能化，也可以设计采用太阳能电池[177,178]。更巧的是，Bechinger 等将光伏薄膜与电致变色薄膜集成在一起，巧

妙地设计了一个“智能型”电色器件[179]。

2. 透明导电层 TC

它是电色层与外加电源实现沟通的桥梁。该层一般是做在玻璃上的，要求整体在可见光区是全透明的。有资料表明[180]，仅两层透明导电层就可以将透射率降至 56%～72%。因此透明导电膜的选择非常重要。一般选择 ITO（In_2O_3 ∶ SnO_2）或 FTO（SnO_2 ∶ F）玻璃，膜厚度小于 30nm，同时导电性好，方块电阻不大于 60Ω/□①[181]。

3. 电致变色层 EC

EC 变色层是整个体系的核心，器件性能的好坏主要取决于它。该层可以是阳极着色材料，也可以是阴极着色材料。EC 薄膜的形态、组成和结构受制备方法的影响显著，用不同的方法得到的薄膜一般不同。但这同时也为改进方法，制备性能更加良好的薄膜和开发更加实用的器件提供了选择的余地。在无机电色材料中，WO_3 和 MoO_3 是两种最具应用前景的氧化物，对它们的研究也比较多，由于它们属同族化合物，许多性质类似，这里穿插进行介绍。

经验表明，为了获得高的电色活性，薄膜中存在一些氧缺陷是必要的[55,65]，即 WO_{3-x}，或 MoO_{3-x} 薄膜的电色效果较好。用溅射法制备 MoO_3 薄膜时[56]，若真空室中氧分压小时，得到偏离计量比的 MoO_3 薄膜；氧分压高时，得到接近计量比的 MoO_3 薄膜，前者的变色效率明显高于后者。而且，无定形薄膜或微晶薄膜的变色效率要比晶体的高[52,182]。用化学气相沉积 CVD 法，以 $W(CO)_6$ 为起始物得到的非晶薄膜的变色效率是 230 $cm^2 \cdot C^{-1}$，而晶态薄膜仅有 41 $cm^2 \cdot C^{-1}$[52]。合理的解释是，非晶态薄膜具有高度不完整性，有开放的网络结构和大量的氧缺陷以及晶粒边界，对离子传输都是非常有利的，所以变色效果好。此外，薄膜的厚度对电色性能也有一定的影响。比较薄的膜（小于 200 nm），着色/褪色速度都很快，比较厚的膜（>500 nm），变色深度大，但褪色时间长[176]。

薄膜中存在一定数量的水对薄膜的电色行为也有重要影响。含少量水是有利的[68]，但如果含量过多，经过多次循环后，会对薄膜进行侵蚀，缩短薄膜的电色寿命。Alnordessun[61]详细研究了 WO_3 薄膜在水相中的溶解行为。25℃时，WO_3 在水中的溶解度为 1.3×10^{-5} mol/L（pH=7）。随着 pH 的下降，WO_3 在溶液中会形成多钨酸根离子，加速薄膜的溶解。真空蒸镀的非晶态 WO_3 薄膜，溶解速度很快，而且溶解量也大。从理论上计算，1 mL 水中，最多能溶解 4 nm 厚、1 cm^2 大小的 WO_3 薄膜，也就是说，还不到一个分子层厚度。而实际情况远不止于此，溶解的 WO_3 远远超过了析出沉淀的限度，所以，溶液中必然有多钨酸离子的生成。检测结果是溶液中有 meta-tungstate 和 pseudo-meta-tungstate 离子，如图 15.21 所示。其基本构成单元是 3 个共边的 WO_6 八面体形成的三角形。m-t 是由 4 个基本单元构成的四面体，类 m-t 由两个基本单元构成。这种三聚体单元在大量与 WO_3 有关的化合物中都存在[183]，形成 3、5、6 元环的低对称结构。

WO_3 升华时，产生大量 W_3O_9 分子[184]。这样的结构能形成大的离域分子轨道，十分稳定，高温蒸镀时，也不足以破坏三聚体结构而变成单体。水分子存在时，会以氢键与外

① □表示一个 1cm 方块，下文同。

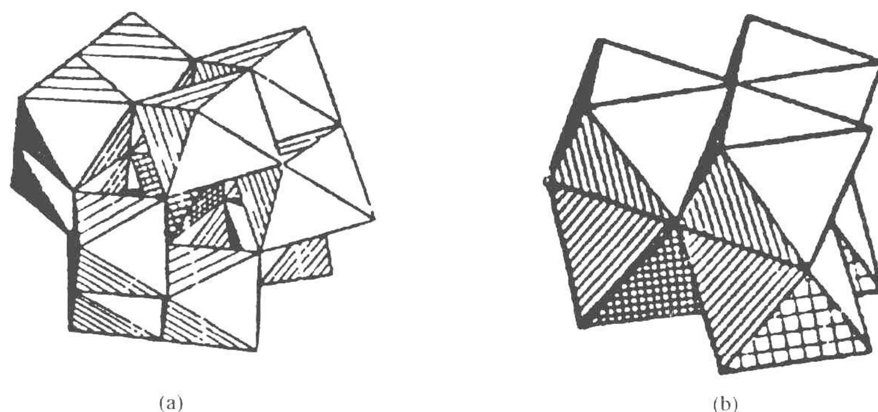


图 15.21 $W_{12}O_{48}^{24-}$ (a)和 $W_6O_{24}^{12-}$ (b)的结构示意图

层双键氧结合,阻止 WO_3 的网络结构形成,从而导致在水中以三聚体形式直接进入水溶液,形成多钨酸离子,而不必经过钨酸根的中间步骤。大量水的存在,加速了薄膜的溶解腐蚀,严重影响了电色行为。但有研究表明,在 WO_3 薄膜中掺杂 Co、Ni、Cr、Zr、Mo、Rh 或 Zn 等金属离子,会增加薄膜的抗水腐蚀能力[185]。在薄膜表面加覆 MgF_2 层也能起到保护作用[186]。

氢在 WO_3 上的析出过电位较高,影响了氢的固定,从而降低了薄膜的变色效率。如果在 WO_3 表面沉积一层金属 Pt 进行表面修饰,由于 Pt 对氢有强烈的亲和作用,很容易将 H^+ 固定在薄膜表面,促进钨青铜的生成[187],并增加显色深度。但由于 Pt 的价格昂贵,很难在实际中应用。Ni^+ 和 Co^{2+} 的离子半径分别为 0.069nm 和 0.063nm,与 W^{6+} 的离子半径 0.062nm 非常接近,很容易嵌入 WO_3 晶格中,形成共晶化合物,既增强了对环境的抵抗能力,又能增加变色效果[187]。

寿命是电色器件的一个重要参数,它受多方面因素的影响,如薄膜结构,环境温度和湿度,电解质等。单纯的 WO_3 在 Li^+/碳酸丙烯酯溶液中进行电致变色后,Li^+ 注入 WO_3,可能以 W—O—Li 形式存在[66],经过若干次循环后,Li^+ 会在膜内积累,导致着色/消色的可逆性降低。但如果在 WO_3 薄膜表面修饰一层 TiO_2,TiO_2 会取代部分 WO_3,引起 W—O 键长缩短,并减少了 W ═O 双键存在的数量。因此 Li^+ 不能在 WO_3-TiO_2 内部积累,从而增加着色/褪色的循环次数,延长了薄膜的寿命[50]。

WO_3 和 MoO_3 既能对光辐射产生响应(光致变色),也能对电化学极化产生响应(电致变色),如果将光辐射和电化学极化组合起来,会产生新的现象,如第 15.2 节中的可见光变色效应。可见光变色效应是先极化后光照,如果对 MoO_3 薄膜进行先光照再极化,则具有电解增幅效应[188,189]。图 15.22 是其示意图:曲线 a 是真空蒸镀 MoO_3 的吸收谱,将该膜的一部分照射紫外光,发生轻度的光致变色,吸收谱如曲线 b 所示,然后,将整个薄膜进行阴极极化。发现光照过的区域发生强烈增色现象(曲线 c),而未照射过的地方,只是微微变色(曲线 d),前者的增色深度是后者的 4 倍。这种现象被称为电解增幅现象,与照相过程中曝光后显影清晰的照片原理很相似,作为一种新的显影现象,很有意义。

4. 电解质层 EL

电解质层,也称离子导电层(IC)。在电致变色器件中,EL 层的主要任务是传输离

子，这就决定了其主要特点[176,181,186]：高离子电导率和高电子电阻率。如果 EL 层的电子传导率也很高，那么注入的离子就很容易与电子在 EL 层内就发生复合，导致副反应的发生。电解质的浓度对着色速度影响较大，对消色过程影响较小[190]。最早研究使用的溶剂是水[79,191]，但由于前面提到的，大量水会促使薄膜溶解，因此，水相体系已被淘汰，非水体系的研究越来越多，如非质子溶剂和固态电解质液体电解质。非质子型溶剂主要使用有机溶剂有乙腈[192]、γ-丁内酯[176]、丙二醇[38]和碳酸丙烯酯[15]等。后来发展了半固态电解质，如 AMPSA[193]，掺 $HClO_4$ 的硅胶膜[194]。为了更容易封装应用，固体电解质的研究也越来越多。无机盐型有 $LiBO_2$[189]、$LiNbO_3$[182,186]、MgF_2[177]、LiF[195]；导电高聚物型有 BPEI[196]、Nafion[193,197,198]、PESA[197]和 PAMPS[198]等。

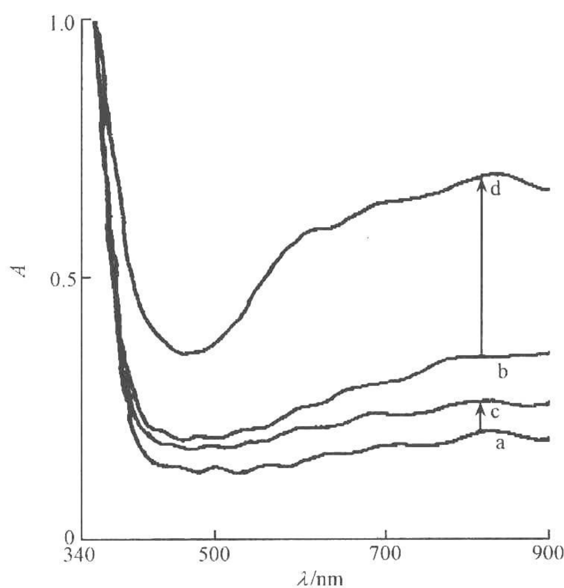


图 15.22 MoO_3 的电解增幅效应

a. 初始薄膜；b. 光照部分的薄膜；

c. 未光照部分电致变色谱；

d. 光照部分的电致变色谱

非质子型溶剂的选择标准是，介电常数大、氧化还原窗口宽、无毒、不易挥发以及化学惰性等特点[199]。碳酸丙烯酯的介电常数高达 69，氧化还原窗口从 −2.5～1.7V，沸点 242℃，是电色研究中最合适的有机溶剂之一。

质子 H^+ 是最理想的注入离子源，但由于会使薄膜缓慢溶解，所以多数研究中都避免使用，而用碱金属离子取代，如 Li^+、Na^+、K^+等。以 Li^+/PC 为电解质溶液进行薄膜的电色性质的研究最多。

在负电位或负向电流作用下，Li^+ 被注入薄膜内部，随着时间的延长，注入电量增加，薄膜的变色深度也增加。图 15.23 是 WO_3 薄膜电流密度与光密度对外加电压的关系图，

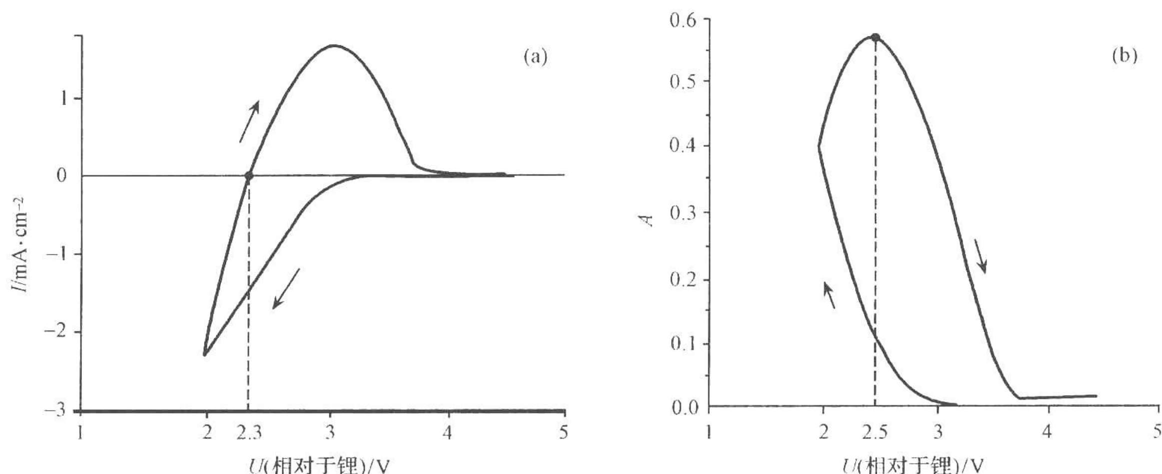


图 15.23 电流密度(a)与吸光度(b)对极化电位的关系图

参比电极是金属锂。图 15.24 是注入电荷密度 Q 与变色速率对扫描电压的响应关系[200]。与图 15.23 对照比较，可以看出，光密度最大值与着色速率符号改变的位置，相应的扫描电压在 2.5V（相对于金属锂电极），而注入电荷密度最大值与电流符号改变点一致，相应的扫描电压在 2.3V。采用的扫描速率为 100 mV·s^{-1}。所以光密度达到最大值比电荷密度达到最大值或着色速率改变符号比电流密度改变符号慢 2～3 s。这充分表明着色过程比电化学过程慢，表现出一定的滞后，这是由离子扩散的速度所限制的。

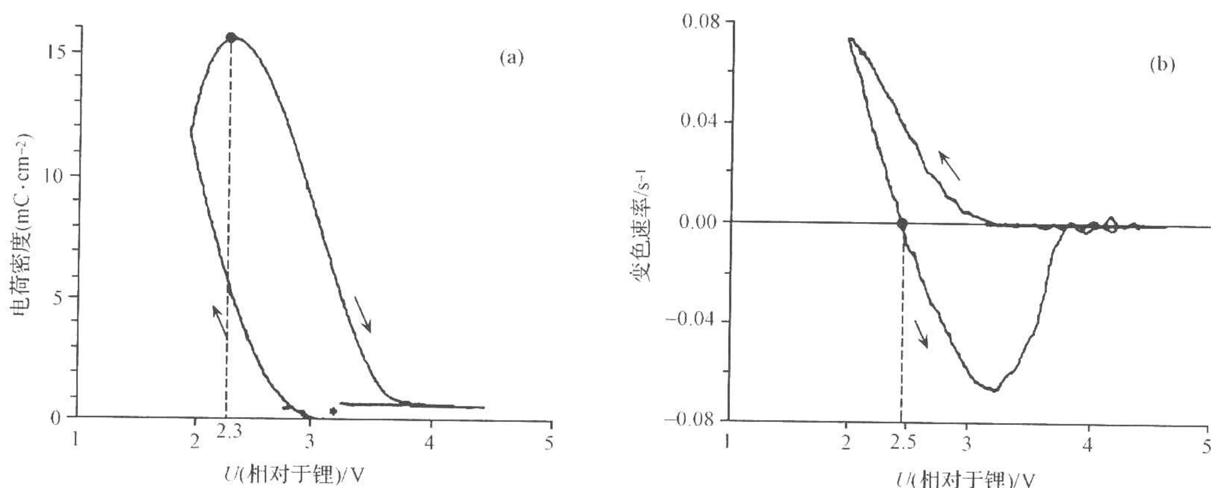


图 15.24　注入电荷密度(a)和变色速率(b)对极化电位的关系

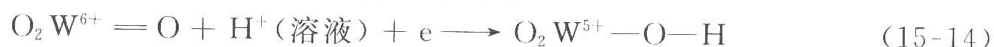
半固态电解质有掺 $HClO_4$ 的硅胶膜[194]，它使 WO_3 的变色效率比用单纯的硅胶膜作电解质提高 4 倍，原因是 $HClO_4$ 的离子导电性高。胶体电解质还有 2-Acrylamide-2-Methyl Propane Sulfuric Acid 的硫酸二甲酯溶液[193]。固体电解质是实用化发展中最有竞争力的研究方向，这方面已有诸多研究，在器件应用部分结合具体情况再详细介绍。

5. 对电极层 CE

对电极层，也称离子储存层(IS)。可以是无色彩响应的，即只起完成电流回路的作用，离子还是储存在 EL 层中，如直接使用透明金属 Pt、ITO 等电极。也可以与电色层颜色互补，与 EC 层共同组成一对氧化还原电极，EC 层被还原，CE 层就被氧化；EC 层被氧化，EC 层就被还原。退色时，离子从 EC 层中通过 EL 层输运给 CE 层，储存起来。下一次着色时，CE 层可以再次释放离子，完成电色复原过程。

15.4.3　机制研究

氢的离子半径小，在固体中具有很大的迁移速率，是电色中理想的注入离子。H^+ 注入 WO_3 膜有两种方式：一是以单纯的 H^+ 注入，H^+ 与终端氧结合，形成 W—O—H；W^{6+} 捕获同时注入的电子，被还原生成 W^{5+}。在 IR 谱中，3200～3900 cm^{-1} 处显示很强的羟基伸缩振动峰和弯曲振动峰。反应式可简略表示如下：



$$O_2W^{6+}{=}O + H^+(\text{溶液}) + e \longrightarrow O_2W^{5+}{-}O{-}H \qquad (15\text{-}14)$$

另一种方式是 H^+ 携带一个水分子以 H_3O^+ 形式注入膜内。因为在溶液中 H^+ 主要以 H_3O^+ 形式存在。可用式(15-15)表示注入过程。



$$O_2W^{6+}=O+H_3O^+(溶液)+e\longrightarrow O_2W^{5+}—O—H+H_2O \quad (15\text{-}15)$$

H^+ 与 W ═O 结合会破坏双键，形成 W—O 单键。IR 谱中，W ═O 振动峰（$980cm^{-1}$）随着变色深度逐渐减弱，而 W—O 峰（$815cm^{-1}$）则逐渐增强。Azens[201]通过模拟计算认为，H^+ 注入 WO_3 时，并不占据八面体的中心位置，而是偏向氧，当 O—H 距离为 0.103nm 时，体系的能量最低。他认为蓝色的 WO_3 是以氢氧化物的形式存在的。虽然如此，还有研究表明 H^+ 没有与 W ═O 结合，而是注入了网络结构的空隙或颗粒晶界[49,55]。真空蒸镀的初始膜 MoO_3，在 H^+/碳酸丙烯酯溶液中，随着阴极极化的进行，$Mo—O_{(1)}$ 的拉曼峰左移，$Mo—O_{(2)}$ 的峰位基本不变，而 $Mo═O_{(3)}$ 峰位右移[202]。根据键长和振动强度的相互关系推断，H^+ 的注入削弱了 $Mo—O_{(1)}$ 键的强度而 $Mo—O_{(2)}$ 不变，$Mo═O_{(3)}$ 键长缩短，一致说明了 H 偏向 $O_{(1)}$ 原子，以填隙原子的形式生成钼青铜。Li^+、Na^+ 引起同样的拉曼位移趋势，表明 Li^+ 和 Na^+ 与 H 一样也是与 $O_{(1)}$ 原子结合在一起，在 RF 溅射法制备的 MoO_3 薄膜[55]的电致变色中，发现注入的 Li^+ 有两种位置：一种是与氧空位密度有关的空隙位置，另一种是对所有样品都一样的位置。与光致变色中 H 偏向 $O_{(2)}$ 原子的结构不同，显示了变色手段对物质结构的显著影响。

在 WO_3 和 MoO_3 的电致变色过程中，人们普遍将电色看成是一个电子和一个补偿电荷（主要有 H^+、Li^+、Na^+ 等）的同时注入，显色过程认为是小极子或电子的带间跃迁。在这种机制解释指导下，忽视了注入离子的作用，仅将其看成是电中性平衡的需要。而在实际应用中，就不得不考虑注入离子的差异，因为它们对电色行为也有不同程度、不同方面的影响。Li_xWO_3 和 H_xWO_3 的摩尔吸光系数的不同（在 633 nm 处，分别是 5.3×10^6 $cm^2\cdot mol^{-1}$ 和 3.7×10^6 $cm^2\cdot mol^{-1}$），就是注入不同离子引起的[200]。图 15.25 是真空蒸镀的 WO_3 膜在电色过程中离子扩散系数与注入电荷密度的关系，注入电荷量小于 1.4 $mC\cdot cm^{-2}$ 时，D_{Li}^+ 和 D_{Na}^+ 几乎是一致的，Q 大于 1.4 $mC\cdot cm^{-2}$ 时，D_{Li}^+ 一直大于 D_{Na}^+，最终在 3.5 $mC\cdot cm^{-2}$ 以后趋于稳定值 1.3×10^{-10} $cm^2\cdot s^{-1}$，D_{Na}^+ 在 5 $mC\cdot cm^{-2}$ 以后趋于稳定值 3.9×10^{-11} $cm^2\cdot s^{-1}$。Na^+ 体系中，极化电流较小时（-0.9 $mA\cdot cm^{-2}$），吸收谱的极大值和反射谱的最小值所对应的注入电量是吻合的，约在 20 $mC\cdot cm^{-2}$。但极化电流较大时（-380 $mA\cdot cm^{-2}$），反射谱最小值移向低电量，而吸收谱最大值直到 40 $mC\cdot cm^{-2}$ 也没有出现。结果表明，极化电流越大，偏离的光度-注入电荷电量线性关系的初始电量越小。

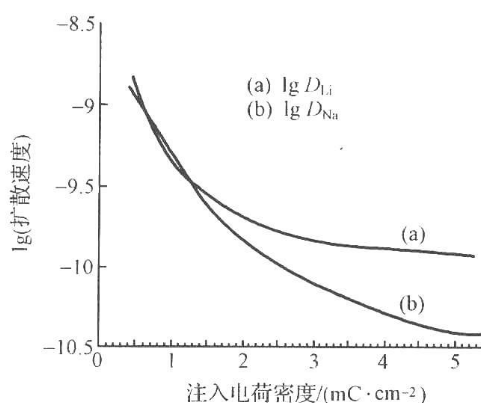
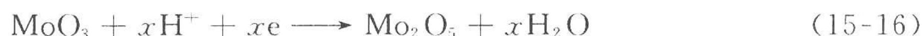


图 15.25　锂离子和钠离子扩散速度的对数与注入电荷密度的关系

而且，在反射谱中，更容易出现偏离。这是因为注入离子首先在表面积累，而反射较透射又更容易受表面状态的影响。

如前所述，关于离子注入 MoO_3 和 WO_3 的电致变色机制，同光致变色一样，也存在着争议。广泛接受的是 Faughnan 提出的双注入/抽出模型。电子在外加电场的驱动下，进入变色薄膜内部，与此同时，电解质中的阳离子也注入薄膜内部，生成蓝色物质钨（或钼）青铜。虽然该机制能解释大部分变色现象，但还是有不同观点。有人认为 $WO_3\cdot$

H_2O 在电致变色过程中，形成了缺氧化合物[11,64,65]，而不是钨青铜。用 1 mol·L^{-1} 的 H_2SO_4 溶液为电解质，测试 MoO_3 薄膜的循环伏安谱。在 0～500 mV 范围内观察到 −240 mV/−145 mV 和 −400 mV/−575 mV 两个氧化还原峰。−240 mV/−145 mV 对应着 Mo^{6+} 和 Mo^{5+} 氧化还原对的还原电位。可以用如方程式(18-16)表示该还原过程：



$$MoO_3 + xH^+ + xe \longrightarrow Mo_2O_5 + xH_2O \tag{15-16}$$

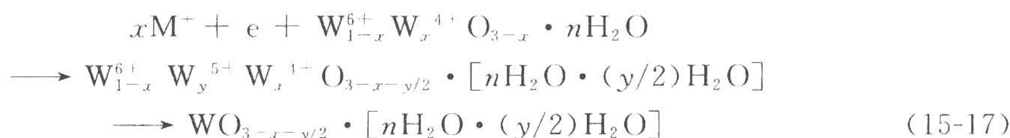
在变色后的 MoO_3 膜的 XRD 谱中，出现了 d=4.36、3.44、2.00、1.835 几个既非 $HMoO_3$ 又非 MoO_3 的峰，显然变色的结果形成了新相。IR 谱中，各峰均向高频移动约 40 cm^{-1}，而且也没有观察到 OH 峰。这些证据都支持缺氧化合物的形成，而不是形成钼青铜。

对 WO_3 体系而言，Bechinger 则认为初始膜中存在 W^{4+} 和 W^{6+}，而没有 W^{5+}，在外电场的电子作用下，W^{6+} 被还原成 W^{5+}，部分氧原子与注入的阳离子结合，以 M_2O 的形式存在。薄膜中原有的 W^{4+} 吸收入射光子，发生电子向新生 W^{5+} 的跃迁，从而显蓝色。

他们认为以前的变色模型不能解释以下事实：① 非计量比的 WO_3 薄膜是无色的。原来认为刚蒸镀的 WO_3 薄膜中，氧缺陷的存在是以 W^{5+} 的形式表现出来的，若按照显色机制是 W^{5+} 和 W^{6+} 之间的跃迁，那么就不能解释初始薄膜是无色的。对于有些检测到 W^{5+} 的薄膜，也往往是经过了有意或无意的后处理。② 公认的初始 WO_3 薄膜可记作 WO_{3-x}，x 一般为 0～0.3。有实验证明 WO_{3-x} 薄膜的着色效率 η 在 $x<0.4$ 范围内随 x 的增加而增加[64,203]，卢瑟福背散射（Ruthef back scattering，RBS）实验证实 η 的降低与氧缺陷 x 的降低有关；当薄膜用 Li^+ 着色时，用 NRA（nuclear reaction analysis）观察到了 Li^+ 在 WO_3 薄膜中的含量随着色过程增加[204]。但如果用 H^+ 进行着色，用同样的 NRA 方法却观察不到氢含量的增加[205]。

针对以上疑点和根据实验结果，Bechinger 等提出了一种新的变色机制和显色模型[65]。真空蒸镀的 WO_3 膜可以记作 $WO_{3-x}\cdot nH_2O$，而 WO_3 溅射过程的主要生成物有 WO、WO_2、WO_3 和 W_3O_9[206]，这意味着蒸镀过程中易生成 W^{4+}，而不是 W^{5+}。因此，WO_3 薄膜的化学式可写作 $W^{6+}_{1-x}W_x^{4+}O_{3-x}\cdot nH_2O$。

Bechinger 认为，在电致变色过程中，发生如下反应



$$\begin{aligned} & xM^+ + e + W^{6+}_{1-x}W_x^{4+}O_{3-x}\cdot nH_2O \\ & \longrightarrow W^{6+}_{1-x}W_y^{5+}W_x^{4+}O_{3-x-y/2}\cdot[nH_2O\cdot(y/2)H_2O] \\ & \longrightarrow WO_{3-x-y/2}\cdot[nH_2O\cdot(y/2)H_2O] \end{aligned} \tag{15-17}$$

式中，M=H、Li、Na 等；定义薄膜的着色效率

$$\eta = \Delta OD/jt = \Delta OD/Q = \lg(T_b/T_c)/Q \tag{15-18}$$

T_b、T_c 分别是薄膜褪色态和着色态的透射率、j 是电流密度、t 是极化时间、Q 是注入电量。

又

$$T = T_0\exp(-\alpha L) \tag{15-19}$$

式中，α 为吸光系数；L 为薄膜厚度。由式(15-18)和式(15-19)得

$$\eta \propto \alpha_c/y \tag{15-20}$$

我们知道，固体中光谱吸收依赖于初态和终态的跃迁概率 P。由于假设光谱吸收上来自亚稳态 W^{5+} 和稳态 W^{4+} 之间的跃迁，W^{4+} 和 W^{5+} 的含量分别是 x，y 有

$$\alpha_c \propto P \propto (N_{4+})q(N_{5+}) \propto xy \tag{15-21}$$

q 是跃迁位置之间的配位差别，N_{4+}，N_{5+} 分别是 4＋价和 5＋价的原子数。
所以，

$$\eta \propto x \tag{15-22}$$

即对于氧缺陷恒定的 WO_3 薄膜，η 也是恒定的。换个角度说，η 随 y 线性增加。有研究证实了这一结论[64,203]。Yoshimura[207]还曾经发现，用 WO_2 蒸镀的薄膜变色效率比以 WO_3 为原料的薄膜还要高，现在看来，这可能是 WO_2 蒸镀过程中更容易生成 W^{4+}，使膜中氧缺陷 x 增加。如果认为光谱吸收是缘于 W^{5+} 和 W^{6+} 之间的跃迁，则可以推出如下结果：

$$\eta \propto (1 - x - y) \tag{15-23}$$

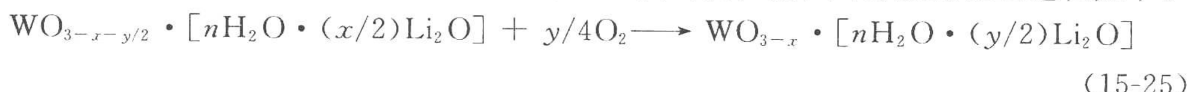
若认为缘于 W^{4+} 和 W^{6+}，则：

$$\eta \propto (1 - x - y)x/y \tag{15-24}$$

显然这些模型都不能解释上述实验结果。

如果假设一个 WO_{3-x} 仅能吸附 n 个 H_2O，那么着色过程中生成的多余的 $y/2H_2O$ 就会释放到环境中去。这就解释了变色前后，膜中氢含量保持不变的实验事实。另外，Rauh 和 Wagner[205]在研究固态电色器件 $Al/NiO_x/Ta_2O_5/WO_3/ITO$/玻璃过程中发现，$NiO_x$ 端加正压 1.8V 时，NiO_x 层中氢的含量急剧减少到 0 V 时的一半，但在 WO_3 层中却没有像预料的那样发现氢含量的增加。后来发现，“消失”的氢都富集在 WO_3/ITO 和 WO_3/Ta_2O_5 表面，这就是着色过程中产生的“多余水”向环境中释放的结果。

如果用 Li^+ 代替 H^+，着色膜以 $WO_{3-x-y/2} \cdot [nH_2O \cdot (y/2)Li_2O]$ 形式存在。Li_2O 不能释放到环境中去，会在膜中积累起来。在空气中或氧气氛中，薄膜的褪色过程如下：



$$WO_{3-x-y/2} \cdot [nH_2O \cdot (x/2)Li_2O] + y/4O_2 \longrightarrow WO_{3-x} \cdot [nH_2O \cdot (y/2)Li_2O] \tag{15-25}$$

即环境氧进入薄膜内部，而其他组分不变，传统的双注入/抽出模型是无法解释空气中自消色现象的。

在光致变色过程，光生空穴氧化吸附水，并向环境中释放氧气，反应过程可用以下方程式表示：



$$WO_{3-x} \cdot nH_2O + h\nu \longrightarrow WO_{3-x-y/2} \cdot nH_2O + (y/4)\ O_2\uparrow \tag{15-26}$$

由以上阐述可以看出，电致变色的全过程远没有彻底清楚，还需要进一步研究，弄清楚其变色机制，为实用化器件的开发提供更充分的理论指导。

15.4.4 器件开发

由于电色器件在调光材料，大屏幕显示等领域诱人的应用前景，人们在其实用化器件的开发方面也进行了许多研究。大多数电色器件采用夹心式的 Sandwich 结构。这对大面积器件的均一性操作提出挑战，因此，将所有组成层都做在同一块基板上，是很有现实意义的[186]。保证每一层的优良光学性能，电学性能和化学性能是非常必要的。对单块体系的变色器件已有研究，各部分组成是



$$Glass/ITO/Li_xV_2O_5/LiBO_2/WO_3/Au$$

WO_3 和 $LiBO_2$ 用热蒸发法制备，基板温度为 200℃，V_2O_5 用反应性溅射法制备。虽然 $LiBbO_2$ 本身就具有良好的离子电导率，但用 Li 掺杂后，可以进一步提高，达 6×10^{-8} S

• cm^{-1}，在可见区透射率达 90%，掺杂的 $LiNbO_3$ 离子电导率比掺杂的 $LiBbO_2$ 和不掺杂的 $LiNbO_3$ 高两个数量级，达 4.55×10^{-6} S • cm^{-1}，不仅如此，LiF-$LiBbO_2$ 复合膜也具有良好的离子电导率[208]，在二者物质的量比为 3∶2 时，离子电导率最好，为 4.7×10^{-7} S • cm^{-1}。这 3 种膜都能满足做 IC 层的要求。

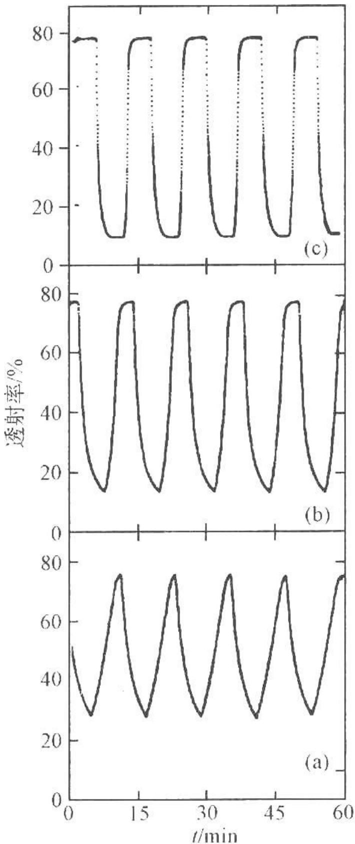


图 15.26 温度对电色器件着褪色循环的影响

(a) 60℃；(b) 40℃；(c) 20℃

该器件有一定的温度适用范围，最佳条件是室温～60℃。在 40℃时，褪色很快完成，但着色达到饱和的时间有所增加；60℃时，着褪色速度都加快，是室温下的 1/5。这是由于离子电导的增加造成的，如图 15.26。

在该温度范围内，不会因为温度的升高而影响在室温下的光学和循环变色行为，显示良好的温度可逆性。此外，湿度对体系的变色行为也有一定的影响。环境湿度为 70% 和 21% 时，着褪色光密度差分别是 0.62 和 0.70。但经过 70% 湿度环境下处理 24 h 或 48 h 后，对体系没有什么影响，也就是说湿度只在电色过程进行中对薄膜有影响，而不会留下“后遗症”。一直经历电色循环和偶尔进行电色循环的电色池，基本都在经历相同时间后，变色性能才开始衰退，似乎说明薄膜的电色寿命更依赖于时间的长短。

上述电色灵巧窗也有一定的缺点，即每一层都要有良好的光学性质，每一层都要做得很薄，增加了工艺难度。光伏电池与电色器件串联做成复合器件，也有这样的缺点。Bechinger 等设计了一种新的“智能型”电色窗[179]，巧妙地运用了光电化学的方法，将太阳能光电转换和 WO_3 的电致变色性质很好地结合起来，既节约了能量又方便地解决了变色“灵巧窗”的电源问题。虽然使用的还是液体电解质，但仍然显示了设计思路的巧妙和巨大的开发前景。

该电色器件确切地说，应叫光诱电致变色器件 (photo-electrochromic device)，是由一个电色膜层和一个光伏膜层(经染料修饰的 TiO_2 膜)组成的两电极体系。如图 15.27 所示。

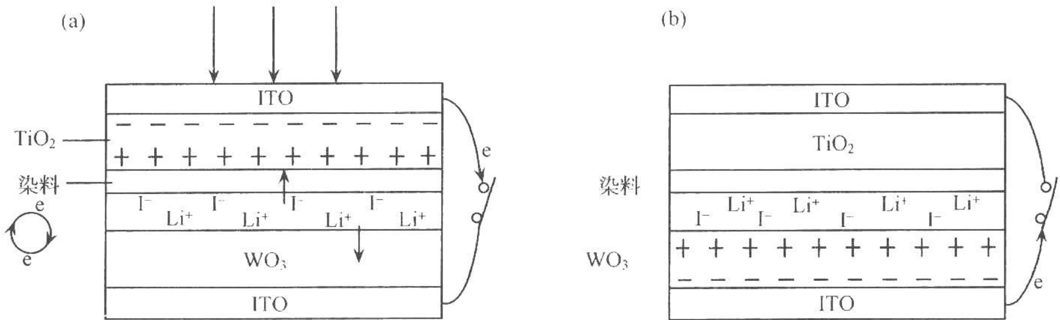


图 15.27 “智能型”光电变色窗

(a)光照着色过程；(b)放电褪色过程

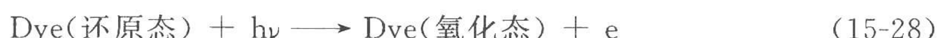
WO_3 膜用热蒸发法制备,厚度约 500 nm,TiO_2 层是厚约 4 μm 的纳米微晶薄膜,表面吸附一层混有鹅脱氧胆酸的光敏染料 RuL_2L□(L_2 = 2,2′联吡啶-4,4′-二羧酸盐; L^* = 4,4′-二甲基-2,2′-联吡啶),鹅脱氧胆酸的加入是为了增加光电流效率。两薄膜电极中间填充含 0.1 mol · L^{-1} LiI 和 0.01 mol · L^{-1} 4-*t*-丁基吡啶的 PC 溶液,四周用环氧树脂密封,器件大小从 1 cm^2 到 25 cm^2。该变色器件与以往的光变色池和电变色池都不一样,电色过程的电压由染料和 TiO_2 吸收光辐射后产生,与光伏电池不同的是,它不具备储存功能,即光源被切断后,就不能提供电压了。光吸收过程与电色过程是分离的,有利于单独优化各自的性能,其工作原理如下。

体系处于开路状态时,光辐射 TiO_2 表面的敏化染料,引发染料中的电子向 TiO_2 内部注入,达到平衡后,在 TiO_2 层的两侧形成 0.6～0.9 V 的光电压,正极在近染料一侧,负极在 TiO_2 的远侧。这时,不能引起电色层变色。若将 TiO_2 电极和 WO_3 电极短接后,电子就通过外电路从 TiO_2 流向 WO_3,同时溶液中的阳离子注入 WO_3,生成蓝色的钨青铜,可用式(15-27)表示。



$$xLi^+ + xe + WO_3 \longrightarrow Li_xWO_3 \tag{15-27}$$

溶液中的 I^- 提供电子给被氧化了的染料,使其复原,能再次吸收光子被激发,稳定光电压,维持变色继续进行。



$$\text{Dye(还原态)} + h\nu \longrightarrow \text{Dye(氧化态)} + e \tag{15-28}$$



$$\text{Dye(氧化态)} + I^- \longrightarrow 1/2\ I_2 + \text{Dye(还原态)} \tag{15-29}$$

若此时切断光源,在变色池内就会产生与原光电压大小相等方向相反的电压,驱动电子顺原路从 WO_3 层返回到 TiO_2 层,变色池重新回到无色状态。整个着色/消色过程就像一个电池的充电和放电过程,着色/消色的驱动力源于电池内部,即"智能"的含义。如果在切断光源之前,就已经断开电路,产生的反向电压不能放电,光电池将保持着色态。如果电解质层的厚度相对于电池尺寸非常薄时,就可以随意控制变色的位置和区域,显示良好的空间分辨率,因为 Li^+ 一旦注入 WO_3 薄膜内部,其侧向迁移率就很小,从而实现局域变色,并保持长时间(>24 h)稳定。

染料层可以是任何颜色,甚至可以是红外敏感染料,那样,可以制成对可见光透明,而对太阳光紫外部分和红外光显色的特殊变色器件。液体电解质不容易封装,固体电解质是必然的趋势,估计在不久的将来就能开发出更好的固态"智能"型光电色器件。

除了使用纯粹 WO_3 或 MoO_3 做成的电色器件外,还有双电色层的调光窗。如将 WO_3 和 NiO_x 复合起来,阳离子可以在着褪色过程中,分别进入不同的电色膜层内,因 WO_3 和 NiO_x 正好是互补型材料,能同时显色或褪色,更大限度地调节光透射率[176]。

15.4.5 其他

V_2O_5 薄膜也是一种广泛研究的电致变色材料。许多研究表明,非晶态 V_2O_5 薄膜不稳定,极易溶解于电解质溶液[36,209]。晶态的 V_2O_5 薄膜电致变色时十分稳定,能可逆地进行着色/消色反应,这与 WO_3 和 MoO_3 不同。通常情况,对薄膜退火处理或者在溅射时提高基板沉积温度使 V_2O_5 薄膜晶化,Raman 研究表明晶态 V_2O_5 薄膜电致变色稳定主要是由于其$(V_2O_5)_n$ 链状结构起重要作用,尤其是 V—O—V 桥链[210]。

V_2O_5 是通过扭曲的八面体,共边共顶点组成层状结构为特征的正交晶系,每一层通

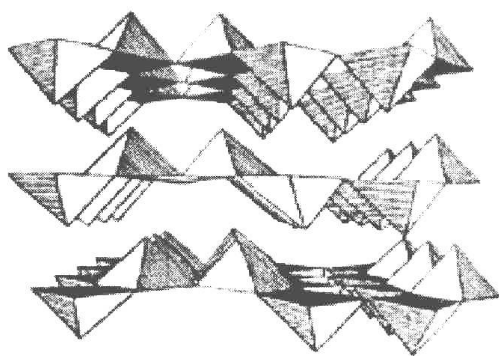


图 15.28 V_2O_5 的层状结构示意图

过桥链氧原子形成$(V_2O_5)_n$链状结构，层与层之间存在范德华力，如图 15.28 所示。

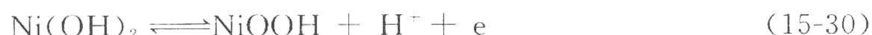
通常情况下，干法如真空蒸镀、溅射制备的薄膜电致变色时，表现为黄色↔绿色，而用湿法如溶胶凝胶法制备的薄膜电致变色表现为黄色-绿色-蓝色之间变化[211]。这是由于形成的钒青铜的结构不同。电色过程中，随着注入离子的量的多少，形成不同的钒青铜 $Li_xV_2O_5$[212]。

α-$Li_xV_2O_5$ 型的钒青铜，$x<0.1$ 时，少量的 Li^+ 注入，Li^+ 之间处于三棱柱的关系，其中包含有少量的 V^{4+}。

β-$Li_xV_2O_5$ 型的钒青铜，$0.1<x<0.88$，Li^+ 被氧原子以四面体形式包围，原先的$(V_2O_5)_n$层与层之间沿(010)方向位错 $b/2$ 单位($LiV^{5+}V^{4+}O_5$)。

γ-$Li_xV_2O_5$ 型的钒青铜，$0.88<x<1$，Li^+ 被氧原子以六面体包围，由于 Li^+ 的作用，γ-$Li_xV_2O_5$ 型的钒青铜母体由折叠的$(V_2O_5)_n$层组成。

阳极材料中，NiO_x 是研究最多的一种[37~39,213,214]。其消色态是无色的 $Ni(OH)_2$，着色态是深棕色的 NiOH。变色机制是[37]



$$Ni(OH)_2 \rightleftharpoons NiOOH + H^+ + e \quad (15\text{-}30)$$

与 WO_3 和 MoO_3 不同的是，多数研究者认为晶态的 NiO 薄膜比非晶态的 NiO 电色效果好[38]。颗粒尺寸在 5～10nm 时，电色效果很好，而尺寸超过 15nm 后，电色效果就很差，纳米晶界被认为在其中起了很重要的作用。

15.4.6 小结

电致变色材料已经成为国际范围内广泛关注的研究热点，由于在能源、环境和信息等领域的重要应用，各个国家已经投入了大量人力和物力开展实用化研究，迄今为止，已经取得了很大的成绩，预计在各国科学家的努力下，电致变色会有更大的发展。

15.5 二氧化钛薄膜及纳米颗粒——环境治污明星

15.5.1 简介

人类社会进步的历史，也就是人类认识自然，改造自然的过程。在从大自然获取无限财富的过程中，人们却向大自然“奉献”了大量的废物。每年全世界向地表及大气中“排泄”成千上万吨的废水、废气、废渣。地球人正在承受着自己制造的苦果——生存环境日益恶化。在过去的十几年中，各国政府和科学家也越来越重视环境问题，联合国规定的“地球环境日”，就是为了引起人们对环境地的重视，号召全人类共同关心地球村，改善地球村。污染物主要来源于日常生活，工业生产，商业活动和军事工程等。存在形式以废水，废气和废渣为主。传统的处理理方法有排空、填海、焚烧、掩埋等方法。但这些方法只是暂时的措施，除成本昂贵之外，主要的是可能对环境造成二次污染，造成新一轮的环境

破坏，这严重违背了人们的初衷。在长期的探索中，人们发现生物化学法，光化学法治理环境是十分有效的，是对传统方法的重大改善。

环境治理已经是世界范围内的广泛课题，开展的研究也愈来愈多。限于篇幅和专业，这里只着重介绍光化学法中的一部分。目前的光化学治污法主要是利用半导体的特殊电子结构和光化学性质，对污染物进行降解、氧化或还原等，最终得到无害或可再利用的物质[215,216]。由于光化学反应主要是利用含量丰富、洁净无害、无价低廉、使用方便的太阳能做能源驱动力，具有很大的竞争力和发展前途。当然，作为治污的主角——半导体，其在破坏有害物质的结构方面所具有的特殊的性能，也是光化学法得到日益重视和应用的主要原因。半导体具有特殊的电子结构——价带充满，导带空闲和禁带较宽[217]。这些本性就决定了半导体在合适能量的光激发下，产生电子空穴对分离，光生空穴是强氧化剂(1.0～3.5V)，能氧化绝大多数物质，光生电子是强还原剂(0.5～－1.5V)，能还原绝大多数物质[218]。因此，半导体在光照射下，能表现出很高的反应活性，降解污染物达到治污的目的。在环境治理中得到应用的半导体有 TiO_2、ZnO、CdS 等。其中，TiO_2 应用最广，也最有效。除了在治理污水和净化空气中有应用外，还表现出以下特殊性能对细菌和病毒有破坏作用，能使癌细胞失去活性，抑制臭气散发，氮气固定化，油滴的清洁等。本节主要介绍二氧化钛在环境中的重要应用。

20 世纪 70 年代，利用半导体粉末(以 TiO_2 为代表)光催化作用进行有关太阳能转换的研究(如水的完全分解)，在国际上曾掀起过一个高潮。80 年代后，研究范围扩展到了有机合成、贵金属的回收、废水处理等领域。最近，由于这种光催化体系可应用于饮水和空气的净化，引起了人们的广泛重视。在这些研究方面，主要直接利用 TiO_2 粉末或是将其载于蜂巢状的陶瓷等载体上面作催化剂，通常使用强太阳光或者紫外灯作为光源。目前，有效利用生活空间里的微弱紫外光源，和 TiO_2 透明薄膜共同组成的光催化体系的应用研究，是一个备受行家们关注的领域。

图 15.29 是 TiO_2 光催化反应的模式图。其特点是不用另加光源，在我们生活空间的任何地方都能非常容易地实现。该方法主要是在玻璃、瓷砖、铝板表面上涂上一层厚度为 0.3～1 μm 的 TiO_2 薄膜，用作光催化剂来进行除臭、杀菌、防污。实验时，将涂有 TiO_2 薄膜的平板放入用玻璃或丙烯树脂做成的容器(容量为 1～30 L)，容器里设置有 10～15 W 的白色荧光灯或者是小型紫外灯，并且备有小型风扇用于搅拌。注入几个至几千个单位体积浓度($vol\% \times 10^{-4}$)的乙醛或氨、甲硫醇、硫化氢等臭气体进行一定时间的光照射后，臭气体的浓度变化用气相色谱仪进行测定。

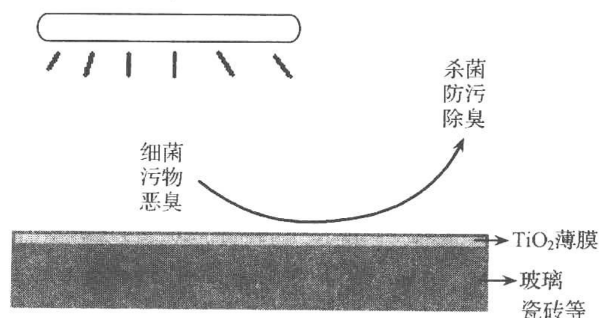


图 15.29　TiO_2 薄膜的光催化性能在环境中的应用

实验结果表明，光催化反应效率因 TiO_2 薄膜的制备方法的不同发生很大的变化。用喷射成膜法或者旋转成膜法都可以制备出反应效率很高的薄膜。其光催化效率高于被誉为反应效率最高的 TiO_2 粉末光催化剂[日本硅胶(Aerosil)公司的 P25 产品]。

让我们来看一下二氧化钛的晶格和电子结构。二氧化钛主要有两种晶体结构，金红石和锐钛矿。基本结构都是组成的八面体的链状结构，不同的是八面体的形变和链的组成形式。A(锐钛矿)的八面体有点向正交系转变，Ti—Ti 距离是 0.357 nm 和 0.296 nm，Ti—O 是 0.1949 nm 和 0.1980 nm[219]。R(金红石)的八面体变形显著，对称性低于正交系。Ti—Ti 距离是 0.379 nm 和 0.304 nm，Ti—O 距离是 1.934nm 和 1.980nm。R 中每个八面体周围有 10 个八面体(2 个共边，8 个共角)，而 R(金红石)每个八面体与 8 个八面体相连(4 个共边，4 个共角)。这两种二氧化钛在光催化领域都有应用，A(锐钛矿)活性更大些[220,221]。

15.5.2 实际应用

1. 降解污染物

应用 TiO_2 进行光催化环境治理，主要进行废水、废气的净化，属异相光催化。异相光催化又可以分为两大类，当光辐射被吸附分子吸收时，该分子与基态催化剂相互作用，叫催化光反应；当光辐射发生在催化剂上时，处于激发态的催化剂将电子或能量转移给基态的吸附分子，叫敏化光反应[216]。在不同的体系和环境下，可能发生催化光反应，也可能发生敏化光反应。由于属于异相光催化，反应只能发生在界面区，或者说催化剂表面。因此，TiO_2 表面的性质和结构对反应有重要影响。大量研究表明，催化剂表面存在晶格缺陷是必要的。TiO_2 表面有 3 种氧缺陷——晶格空位、单桥空位以及双桥空位。TiO_2 能吸附多种无机分子，如 CO、SO_2、NO 和 NH_3 等，和有机分子如甲烷、甲醇、苯酚和氯代烃等。据 Smith 报道，SO_2 与表面氧空位(Ti^{3+})结合，并被氧化，直到 SO_2 将所有氧空位全部消耗。而在近乎完美的 TiO_2 表面，不能吸附 SO_2。Diebold 等也发现在表面缺陷多的 TiO_2 表面吸附的 NH_3 多。

众所周知，纳米颗粒具有独特的性质，如量子尺寸效应、表面-界面效应等。在二氧化钛光催化反应中，一般都将二氧化钛制成纳米尺寸的颗粒，或者直接应用粉末，或者制成薄膜。纳米尺寸导致的直接后果是，禁带宽度增加，带边蓝移，产生更大的氧化还原电位。然而，向底物的电荷转移和溶剂重组自由能保持不变。这会增加电荷在标准 Marcus 区的转移速率常数。因此，纳米颗粒能增加光催化反应的效率。近年来，德国的 DEGUSSA 公司的 P25 二氧化钛一直作为环境应用研究中的标准 TiO_2 光催化剂。P25 是一种无孔的，A(锐钛矿)和 R(金红石)摩尔百分比为 70%∶30%的混合体，BET 表面积为 55 m^2/g，每个小晶粒约 30 nm，以 0.1 μm 的聚集体存在。有人认为 R 不具有催化活性，或者只具有一点点。但 R 在氧化 CN^- 时却表现出极高的活性。

为了加强 TiO_2 体相和胶体颗粒界面的电荷转移反应，通过选择不同处理手段可以改善颗粒性质。如表面螯合作用、表面衍生化、选择性掺杂等。

1) 金属离子掺杂

用 Fe^{3+} 掺杂的 TiO_2 能增加 N_2 和甲基俘精酸酐的光还原量子效率，防止电子-空穴

对的再复合。然而在苯酚降解中，对量子效率几乎不影响。用 Cr^{3+} 掺杂 TiO_2 能增强水的裂解和 N_2 还原的光反应。在 TiO_2 中混合铁离子，Ti/Fe 原子比为 0.1%～50%时，能对更宽范围的 Eg 能量产生响应。在光降解 DCA(dichloroacetic acid)时，若 pH＝2.6，Fe/TiO_2 的降解效率是纯 TiO_2 的 4 倍，此时，Fe 的最佳含量为 2.5%。pH＝11.3 时，量子产率降低，可能是在高 pH 下，DCA 的吸附量减少，而且能量带边向负极移动。掺杂 V^{4+}、Mo^{5+} 和 Ru^{3+}，能使 TiO_2 的电子寿命从 20 ms 增加到 50 ms。

掺杂的 TiO_2 反应活性受各种因素影响，如掺杂浓度、TiO_2 晶格内杂质能级水平、*d* 电子结构、杂质分布、电子给体浓度和光强度。

虽然对掺杂反应进行了很多研究，但仍有一些光物理机制需要进一步探讨，主要有：①过渡金属离子是否影响电子/空穴对的再复合；② 过渡金属离子主要限域在表面还是晶格内；③ 底物的表面结合是否受掺杂影响。

2）表面敏化

表面敏化一般采用染料，如 Erythrosin B、Thionine 和类联吡啶$[Ru(bpy)_3]^{2+}$。吸收光辐射后，染料分子被激发到单线态或三线态，如果染料分子的激发态能级水平与 TiO_2 的导带水平匹配(即更负一些)，电子就会从染料注入 TiO_2 导带，接着电子又被转移给吸附在 TiO_2 表面的有机分子，体系中要加入氧化还原对，以使染料分子能够再生。如果没有氧化还原对，染料分子有可能自身被氧化降解。

3）复合半导体

复合半导体能延长电荷分离时间，拓宽光激发能量范围，从而增加光反应产物和光催化效率。例如，$CdS-TiO_2$ 体系，CdS 的带宽是 2.5 eV，TiO_2 的带宽是 3.2 eV，不能激发 TiO_2 的光对激发 CdS 可能就绰绰有余。这样，CdS 价带中的空穴在电子向 TiO_2 转移过程中，就会仍然保持在 CdS 内部。空穴和电子能自由地进行各自的氧化或还原反应。在用 $CdS-TiO_2$ 还原甲基俘精酸酐时，量子效率接近于 1。在经历 355 nm 激光辐射几个纳秒后，$CdS-TiO_2$ 的吸收带扩展到 550～750nm，而纯 TiO_2 是不可能在该区域有响应的。

2. 双亲性功能表面

众所周知，TiO_2 具有极强的光催化活性，1997 年，东京大学的 Fujishima 又发现了它的新的性质[222]。用溶胶法在玻璃基板上制备一层 TiO_2，然后在 773 K 下退火。此时，水在其表面的接触角是 72°±1°。但经紫外光照后，表面的水滴就会在表面极力铺展，接触角达到 0°。不同寻常的是，这种表面还具有亲油性，十六烷在光照前的表面上的接触角各不相同，但在经紫外光照过的表面上其接触角也都达到 0°，如图 15.30 所示。而且这种双亲表面的性质在暗处放置几天后仍能保持不变。对于金红石或锐钛矿的单晶(或多晶)都具有上述性质，与各自的光催化性质无关。用 FFM(friction force microscope) 观察光照前后 TiO_2 表面的微观结构，发现光照前的表面是均一的，而被紫外光照后的表面，却发现了亲水区和亲油区，大小各约 30～80nm，亲水区是长方形，沿(110)表面的(001)方向伸展。结合 FTIR(fourier transform infrared) 和 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 结果，认为双亲表面遵循以下模型：TiO_2 表面被紫外光照后，引起表面的桥位氧缺陷，Ti^{4+} 向 Ti^{3+} 转变，而这又直接引起周围吸附水的离解。在桥氧空位附近形成亲水区。有证据证明桥位氧空位也是沿(110)面的(001)方向形成。从宏观上看，水滴比亲水区和

亲油区都大，所以会立即在表面铺展，类似二维毛细管现象。这种功能表面非常有应用价值，不仅抗雾，还具有自洁功能，再加上原有的光催化功能，TiO_2 在实际应用中的领域就更广了，而且也更具有竞争力。

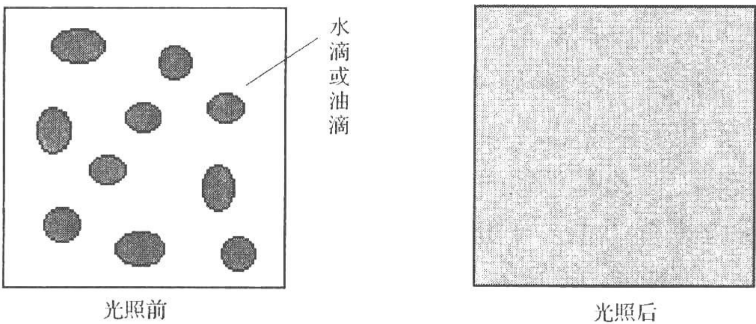


图 15.30 TiO_2 薄膜的双亲水表面

15.6 半导体光诱导特性在绝缘体表面金属化的应用

氧化锌也是一种典型的氧化物半导体，室温下的禁带宽度为 3.0eV[223]，在电导、光导、发光和催化等领域都有广泛应用。1992 年，日本的 Fujishima 将氧化锌薄膜成功地用在了绝缘体表面金属化研究方面，开创了氧化锌的新应用[224]。

表面金属化的绝缘体，既能导电和具有金属光泽，又具有韧性和轻便特点，在印刷电路板和装饰材料中有重要的应用。高密度、高速度信息存储，传输的发展，对电路板提出了更高的要求。传统方法制备的电路板配线密度小，附着强度差，而且工艺繁杂，成本高，不利于进一步发展，氧化锌薄膜法克服了以上缺点。

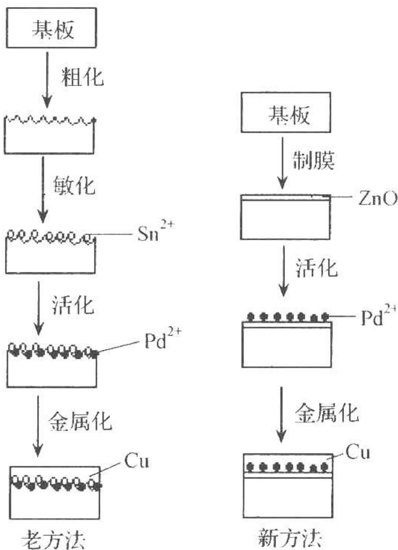


图 15.31 绝缘体表面金属化新老方法的流程图

Fujishima 用喷射热分解法[225]在玻璃基板表面直接制备一层氧化锌薄膜，然后用钯离子活化，再浸入金属镀液中，得到结合力强、光泽性好的铜膜。该方法省去了传统方法中基板的表面粗化和敏化，也不需要使用价格昂贵并有毒的金属锡。图 15.31 比较了两种方法的流程。

喷射热分解法制备氧化锌的过程是：一定浓度的 $Zn(OAc)_2$ 的乙醇溶液，在高速氮气产生的负压作用下，喷射到加热的基板上，有机锌发生分解，生成 ZnO 薄膜。基板可以是玻璃、陶瓷、AlN 等。得到的氧化锌薄膜是多晶态的，绝大多数晶粒按(002)面生长。氧化锌薄膜的制备方法还有：真空蒸镀法、化学气相沉积法、溶胶-凝胶法以及电解沉积法等。其中，真空蒸镀法得到的薄膜颗粒更细小，附着牢固，而且纯度高，有利于提高金属层的空间分辨率。我们知道，金属镀层与基板的附着力随着氧化锌薄膜厚度的增加而增加[226]，如果氧化锌薄膜过薄，就会削弱金属镀层与基板间的附着强

度。用喷射热分解方法制备的氧化锌薄膜的厚度和颗粒尺寸不能兼顾，如果粒径为 0.05 μm，薄膜就只有 0.2 μm 厚，当膜厚增加到 0.8 μm 时，氧化锌的粒径就增加到 0.2 μm，难以制备颗粒细小的厚膜[226]。

将镀覆氧化锌薄膜的基板浸入酸性（pH＝2.5）的氯化钯溶液，钯离子会吸附到氧化锌薄膜上，同时部分氧化锌溶解，钯离子占据锌离子留下的空位。有研究表明，每溶解 25 个 Zn^{2+}，吸附一个 Pd^{2+}。XPS 表明钯离子的价态介于 $PdCl_2$ 和 PdO 之间。说明钯离子能很好地融合在氧化锌晶格中，形成牢固的结合层。而且，Pd^{2+} 只吸附在有氧化锌的部位[227]，为区域金属化创造了良好的条件。

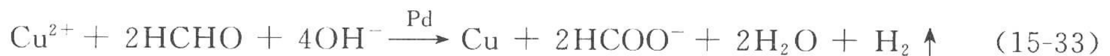


$$ZnO + Pd^{2+} + 2\,H^{+} \longrightarrow Zn^{2+} + Pd^{2+}(吸附) + H_2O \qquad (15\text{-}31)$$

ZnO 薄膜的溶解速度与晶体的取向有关，(002)面较其他晶面更容易溶解，而且在一定范围内，金属镀层的附着强度与(002)面的溶解成正比关系。将吸附有钯离子的基板浸入铜镀液中后，Pd^{2+} 就从还原剂（如甲醛）获得电子，生成 Pd^0 原子，形成 Pd^0 原子催化中心。Cu^{2+} 在原子态钯的强催化作用下，获得还原剂提供的电子，被还原成铜原子，成为晶体生长核。接着，在新生铜原子的自催化作用下，溶液中的 Cu^{2+} 不断地获得电子，析出金属铜，从核生成阶段进入晶体生长过程。发生如下反应[226,228]：



$$Pd^{2+} + HCHO + 3OH^{-} \longrightarrow Pd^0 + HCOO^{-} + 2H_2O \qquad (15\text{-}32)$$



$$Cu^{2+} + 2HCHO + 4OH^{-} \xrightarrow{Pd} Cu + 2HCOO^{-} + 2H_2O + H_2\uparrow \qquad (15\text{-}33)$$

控制浸泡时间，可以得到不同厚度的金属层。铜层的 XRD 谱说明铜层是具有优势取向的立方晶体[229]，(111) 晶面平行于基板平面。检验镀层的附着强度可以采取以下方法：① 黏拉法——用市售透明胶带拉扯铜层，观察铜层开始剥落的次数；② 挂重法——用黏合剂将金属圆棒与铜层粘在一起，在圆棒上挂载重物，记录镀层脱落时的负荷；③ 加热法——将制备的铜膜保持在一定高温下，观察有无起泡现象。

以上的方法，缩短了绝缘体表面金属化的周期，改善了制备工艺，增加了金属层与基板附着强度。但仍然使用了价格昂贵的金属钯，并需要预先活化。鉴于此，利用 ZnO 半导体的光电特性，又有直接光诱导绝缘体表面金属化方法问世[229]。该方法中，基板不需经过钯溶液的活化，而是在基板浸入镀液中的同时，用紫外光照射 ZnO 表面，就可以引发铜离子的还原，得到附着力强的金属铜层。其主要特征也是利用半导体在光辐射下，能产生电子-空穴对，再与环境中的氧化剂或还原剂反应。

在光照的最初 30 s 到 1 min 内，氧化锌表面出现一层黑色物质，经证实是微晶态的金属铜。这时，可以切断光源，反应在新生的微晶铜的催化下继续进行。黑色的微晶铜逐渐被光亮的金属覆盖，并伴有气泡生成，而前一个阶段是没有气泡出现的。由此，整个反应过程可以划分成两个阶段：①光诱导阶段，主要生成活性很高的微晶铜；②自催化阶段，溶液中的铜离子继续在微晶铜的催化下，生长成大颗粒的晶体铜。反应历程可能如下。

(1)光诱导



$$ZnO + h\nu \longrightarrow ZnO + h^{+} + e \qquad (15\text{-}34)$$



$$H_2O + h^{+} \longrightarrow \cdot OH + H^{+} \qquad (15\text{-}35)$$



或 $$OH^{-} + h^{+} \longrightarrow \cdot OH \qquad (15\text{-}36)$$



$$HCOH + \cdot OH \longrightarrow HCO\cdot + H_2O \qquad (15\text{-}37)$$



$$HCO\cdot + \cdot OH \longrightarrow HCOOH \quad (15\text{-}38)$$



$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu^{0} \quad (15\text{-}39)$$

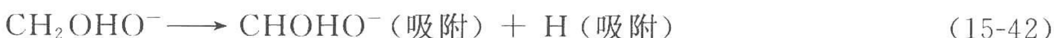
（2）自催化[228]



$$HCHO + H_2O \longrightarrow CH_2(OH)_2 \quad (15\text{-}40)$$



$$CH_2(OH)_2 + OH^- \longrightarrow CH_2OHO^- + H_2O \quad (15\text{-}41)$$



$$CH_2OHO^- \longrightarrow CHOHO^-(\text{吸附}) + H(\text{吸附}) \quad (15\text{-}42)$$



$$CHOHO^- + OH^- \longrightarrow HCOO^- + H_2O + e \quad (15\text{-}43)$$



$$H(\text{吸附}) + OH^- \longrightarrow H_2O + e \quad (15\text{-}44)$$



$$2H(\text{吸附}) \longrightarrow H_2 \quad (15\text{-}45)$$



$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu^{0} \quad (15\text{-}46)$$

虽然黑铜和亮铜都有催化活性，但二者的催化能力相差甚远。如图 15.32，将基板分成两部分，一部分遮盖挡光（c-R），另一部分暴露光照（u-R）。出现黑铜并切断光源后，去掉遮盖层，重新放入镀液中，黑铜很快越过界线，沿氧化锌表面扩展，生长速度大约是 1mm/min，一段时间后，黑铜将到达基板边缘。原来黑铜的部位也会被亮铜覆盖，但亮铜的横向生长速度仅为黑铜的 1/10。从正面看，最终长成的铜膜分不出 c-R 和 u-R 的界限，从背面看，c-R 区的铜层亮一些，u-R 区的铜暗一些，这可能是光照时黑铜来不及生长就被覆盖，保留了原来的黑色。

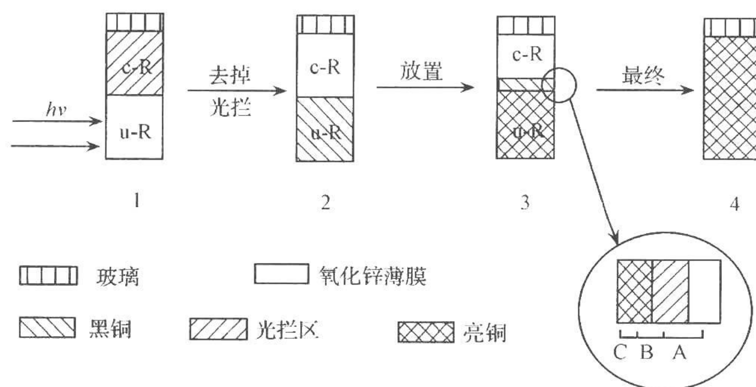


图 15.32　氧化锌法金属化过程中黑铜的催化示意图

若想得到一定形状的金属图案，如做印刷电路板，可以在光照时，用特制光栅贴在氧化锌表面，仅有曝光的部分有铜层生长。最后，再用稀盐酸溶液将残余的氧化锌洗去。也可以在金属化之前，先用盐酸溶液溶解掉不要的氧化锌部分，制备具有一定图案的氧化锌薄膜，再浸入镀液中进行光诱导金属化。

利用氧化锌薄膜进行绝缘体表面金属化，是一种新的功能开发，刻线密度可达 17 μm。不仅能沉积铜膜，还可以应用在镍、铬、金及银等的金属化领域。

15.7　展　　望

材料科学在国民经济发展中起着非常重要的作用，而在当今世界，纳米材料科学得到异常重视和飞速发展。近几年，人们又将纳米材料量子效应的研究由金属和无机物体系

转向了有机物体系，这一新兴材料领域已经成为国际科技前沿研究的热点之一。例如，①生物体系中的蛋白质、病毒细胞器等；②利用微乳液法、反向胶束法等制备的高分子微球；③树状高分子材料；④利用分子自组装方法制备的超分子组装体。目前，美国、日本、法国等国已率先制备出具有量子限域效应的有机量子点材料。有机量子点材料在纳米电子学器件、高密度信息存储介质、特异催化剂、高选择性传感器等领域将有革命性的应用。就像我国著名科学家钱学森所说的那样“纳米科学将带来另一场技术革命”。在这场技术革命中，我们要努力跟上时代的脉搏，为我国乃至全世界的科技进步贡献力量。

参考文献

[1] 古列维奇，波利斯科夫. 半导体光电化学. 彭瑞伍译. 北京：科学出版社，1989

[2] Khaselev O，Turner J A. A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting. Science，1998，280：425

[3] 严东生，冯端. 材料新星-纳米材料学. 长沙：湖南科学出版社，1997

[4] Aharonov Y，Bohm D. Significance of electromagnetic potentials I quantum theory. Phys Rev，1959，115：485

[5] Webb R A. Observation of h/e Aharonov-Bohm oscillations in normal metal rings. Phys Rev Lett，1985，54：2696

[6] 唐小真，杨宏秀，丁马太. 材料化学导论. 北京：高等教育出版社，1997. 237

[7] 张立德，牟季美. 纳米材料学. 沈阳：辽宁科学出版社，1994

[8] 李新勇，李树本. 纳米半导体研究进展. 化学进展，1996，8(3)：231

[9] 李民乾. 纳米科学技术——面向21世纪的新科技. 1992，21(2)：65

[10] 樊美公. 光致变色与光子器件. 化学进展，1994，6：209

[11] Scarminio J，Lourenso A，Gorenstein A. Electrochromism and photochromism in amorphous molybdenum oxide films. Thin Solid Films，1997，302：66

[12] Yao J N，Loo B H，Fujishima A. A study of the photochromic and electrochromic properties of MoO_3 thin films. Ber. Bunsenges. Phys Chem，1990，94：13

[13] Ajito K，Nagahara L A，Tryk D A et al. Study of the photochromic properties of amorphous MoO_3 films using Raman microscopy. J Phys Chem，1995，99：16383

[14] Anwar M，Hayarth C A，Lott K. ESR studies of thin amorphous films of MoO_3 effects of substrate temperature film thickness and annealing procedure. J Mater Science，1989，24：1660

[15] Yao J N，Hashimoto K，Fujishima A. Photochromism induced in an electrolytically pretreated MoO_3 thin film by vis-light. Nature，1992，355：624

[16] Yao J N，Loo B H，Hashimoto K et al. Photochromic and electrochromic behavior of electrodeposited MoO_3 thin films. J Electroanal Chem，1990，290：263

[17] Yao J N，Loo B H，Hashimoto K et al. Photochromic characteristics of mixed WO_3-MoO_3 thin films in alcohol vapor. Ber Bunsengs Phys Chem，1991，95：554

[18] Yao J N，Loo B H，Fujishima A et al. A study of the photochromic and electrochromic properties of MoO_3 thin films. Ber Bunsengs Phys Chem，1990，94：13

[19] Loo B H，Yao J N，Coble H D et al. A Raman microprobe study of the electrochromic and photochromic films of MoO_3 and WO_3. Applied Surf Sci，1994，81：175

[20] Colton R J，Guzman A M，Rabalais J. W. Photochromism and electrochromism in amorphous transition metal oxide films. Accounts of Chemical Research，1978，11：170

[21] Temmink A, Anderson O, Bange K. Optical absorption of amorphous WO_3 and binding state of tungstate. Thin solid Films, 1990, 192: 211
[22] Kikuchi E, Hirota N, Fujishima A. Rapid chemical decolorization reaction of H_xWO_3 thin films and reversible operation of photochromism of WO_3. J Electroanal Chem, 1995, 381: 15
[23] Ramans G M, Gabrusenoks J V, Beispals A A. Structure of Tungstic Acids and Amorphous and crystalline WO_3 thin films. Phys State Sol (A), 1982, 74: K41
[24] Ramans G M, Gabruseniks J V, Lusis A R. Structure of amorphous thin films of WO_3 and MoO_3. J Non-crystalline Solids, 1987, 90: 637
[25] Bedja I, Hotchandani S. Photoelectrochemistry of quantized WO_3 colloids electron storage electrochromic and photoelectrochromic effects. J Phys Chem, 1993, 97: 11064
[26] Rauh R D, Cogan S F. Design model for electrochromic windows and application to the WO_3/IrO_2 system. J Electrochem Soc, 1993, 140(2): 378
[27] Schlotter P, Pickelmann L. The xerogel structure of thermally evaporated tungsten oxide layers. J Electron Mater, 1982, 11: 207
[28] Bechinger C, Oefinger G, Herminghaus S. On the fundamental role of oxygen for the photochromic effect of WO_3. J Appl Phys, 1993, 74(7): 4527
[29] Kikuchi E, Iida K, Fujishima A. Photochromic and photoelectrochemistry of amorphous and polycrystalline WO_3 films. J Electroanal Chem, 1993, 351: 105
[30] Shigesato Y. Photochromic properties of a-WO_3 films. Jpn J Appl Phys, 1991, 30(7): 1457
[31] Bechinger C, Wirth E, Leiderer P. Photochromic coloration of WO_3 with visible light. Appl Phys Lett, 1996, 68(20): 2834
[32] Bechinger C, Herminghaus S, Leiderer P. Photo-induced doping of thin amorphous WO_3 films. Thin Solid Films, 1994, 239: 156
[33] Guan Z S, Yao J N, Yang Y A et al. Electrochromism of annealed vacuum-evaporated V_2O_5 films. J Electroanal Chem, 1998, 443: 175
[34] Colton R J, Guzman A M, Rabalais J W. Electrochromism in some thin films transition metal oxide characterized by x-ray electron spectroscopy. J Appl Phys, 1978, 49: 409
[35] Burke L D, O'ullivan JR E J M. Electrochromism in electrodeposited vanadium oxide films. Electroanal Chem,1980, 111: 383
[36] Talledo A. Electrochromic vanadium-pentoxide based films structural electrochromic and optical properties. J Appl Phys, 1995, 27: 4655
[37] 徐彦忠,丘睦钦,李乃平等. NiO_xH_y 能效窗口薄膜的电致变色性. 太阳能学报,1996,17(2): 141
[38] Chen X F, Hu X J, Feng W. Nanostructured nickel oxide films and their electrochromic properties. Nanostructured Materials, 1995, 6: 309
[39] Granqvist C G. Electrochromic oxides: a band structure approach. Solar energy mater. Solar Cells, 1994, 32(4): 369
[40] Gottesfeld S. Porphyrin modified tin oxide semiconductor as photocathode. J Electrochem Soc, 1980, 127: 1477
[41] Ohtani B, Iwai K, Ichi S. Electrochromism of niobium oxides thin films. J Electrochem Soc, 1994, 141(9): 2439
[42] Yao J N, Loo B H, Hoshimoto K et al. Photochromic response of vacuum-evaporated Nb_2O_5 thin films in ethanol vapor. Ber Bunsengs Phys Chem, 1992, 96: 699
[43] Matsui F, Taniguchi H, Yokoyama Y et al. Application of photochromic 5-dimethylaminoindolyl-

fulgide to photon-mode erasable optical memory media with non-destructive readout ability based on wavelength dependence of bleaching quantum yield. Chem Lett, 1994, 23(10): 1869

[44] Dvornikov A S, Malkin J, Straub K D et al. Nonlinear properties of photochromic materials for use in optical devices. J Chem Internmed, 1993, 19: 15

[45] Deb S K. Optical and photoelectric properties and color centers in thin films of tungsten oxide. Philos Mag, 1972, 27: 801

[46] Pichat P, Mozzanega M, Hoang-van C. Room temperature photoassisted formation of hydrogen-molybdenum bronzes with an alcohol as a hydrogen source. J Phys Chem, 1988, 92: 467

[47] Fleisch T H, Mains G J. An XPS study of the UV reduction and photochromism of MoO_3 and WO_3. J Chem Phys, 1982, 76(2): 780

[48] Gerard P, Deneuville A, Hollinger G et al. Color in tungsten trioxide thin films. J Appl Phys, 1977, 48: 10

[49] Colton R J, Guzman A M, Rabalais J W. Photochromism and electrochromism in amorphous transition metal oxide films. Accounts of Chemical Research, 1978, 11: 170

[50] Hashimoto S, Matsuoka H. Lifetime of electrochromism of amorphous WO_3-TiO_2 thin films. J Electrochem Soc, 1991, 138(8): 2403

[51] Shigesato Y. Photochromic properties of a-WO_3 films. Jpn J Appl Phys, 1991, 30(7): 1457

[52] Maruyama T, Arai S. Electrochromic properties of WO_3 thin films prepared by chemical vapor eposition. J Electrochem Soc, 1994, 141(4): 1021

[53] Maruyama T, Kanagawa T. Electrochromic properties of MoO_3 thin films prepared by chemical vapor deposition. J Electrochem Soc, 1995, 142(5): 1644

[54] Bedja I, Hotchandani S. Photoelectrochemistry of quantized WO_3 colloids electron storage electrochromic and photoelectrochromic effects. J Phys Chem, 1993, 97: 11064

[55] Gorenstein A, Scarminio J, Lourenco A. Lithium insertion in sputtered amorphous molybdenum thin films. Solid State Ionics, 1996, 86～88: 977

[56] Badilescu S, Ashrit P V, Minh-Ha N. Study of lithium intercalation into tungsten oxide films prepared by different methods. Thin Solid Films, 1994, 250: 47

[57] Yao J N, Chen P, Fujishima A. Electrochromic behavior of electrodeposited tungsten oxide thin films. J Electroanalytical Chem, 1996, 406: 223

[58] 纪学海,杨永安,姚建年. 旋转涂布法制备 MoO_3 变色薄膜的研究. 感光科学与光化学, 1998, 16(4): 353

[59] Nanba T, Nishiyama Y, Yasui I. Structural study of amorphous WO_3 thin films prepared by the ion exchange method. J Mater Res, 1991, 6: 1342

[60] Shiojiri M, Miyano T, Kaito C. Electron microscopic studies of structure and crystallization of amorphous metal oxide films. Jpn J Appl Phys, 1979, 18: 1937

[61] Arnoldussen T C. A model for electrochromic tungsten oxide microstructure and degradation. J Electrochem Soc, 1981, 128(1): 117

[62] Yang Y A, Ma Y, Loo B H et al. Simulation of sublimation process in the preparation of photochromic WO_3 films by laser microprobe mass spectrometry. J Non-Cryst Solids, 2000, 272: 71

[63] Zeller H R, Beyeler H V. Electrochromism and local order in amorphous WO_3. Appl Phys, 1977, 13: 231

[64] Bechinger C, Burdis M S, Zhang J G. Comparison between electrochromic and photo-chromic coloration efficiency of tungsten oxide thin films. Solid State Communications, 1997, 101(10): 753

[65] Zhang J G, Bensor D K, Tracy C E et al. Chromic mechanism in amorphous WO_3 films. J Electrochem Soc, 1997, 144(6): 2022
[66] Schlotter P, Peckermann L. The xerogel structure of thermally evaporate tungsten oxide layers. J Electronic Mater, 1982, 11: 207
[67] Yoshiike N, Kondo S. Electrochemical properties of tungsten(VI) oxide hydrate($WO_{3-x}H_2O$), I: The influence of water adsorption and hydroxylation. J Electrochem Soc, 1983, 130: 2283
[68] Vondrak J, Bludska J. The role of water in hydrogen insertion into WO_3. Solid State Ionics, 1994, 68: 317
[69] Yao J N, Loo B H, Hashimoto K et al. Photo-enhancement of electrochromism in MoO_3 films. Ber Bunsengs Phys Chem,1991, 95: 557
[70] Dickens P G, Crounch-baker S. Hydrogen insertion in oxides. Solid State Ionics, 1986, 18～19: 89
[71] Beattie I R, Cheetham N, Gardner M et al. Calculation of the vibrational frequencies of polyatomic molecules, including those of crystals. J Chem Soc (A), 1971: 2240
[72] Brown I D, Shannon R D. Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides. Acta Cryst, 1973, A29: 266
[73] Yang Y A, Cao Y W, Yao J N. Visible-light photochromism of pretreated WO_3 thin films. J Phys Chem Solids, 1998, 59 (9): 1667
[74] Lide D R. CRC handbook of physics and chemistry. 75th ed. Boca Raton, Fla. : CRC press, 1997. 11～35
[75] Yao J N, Yang Y A, Loo B H. Enhancement of photochromism and electrochromism in the MoO_3/Au and MoO_3/Pt thin films. J Phys Chem, 1998, 102: 1856
[76] The chemical society of Japan. Chemical handbook. Tokyo, Maruzen, 1993, 2: 489
[77] Yao J N, Yang Y A. A Study of Photochromic properties of Au/MoO_3 and Pt/MoO_3 thin films. Progress in Natural Sciences, 1999, 9(2): 153
[78] 姚建年. 氧化物半导体薄膜的光电效应及其应用. 感光科学与光化学, 1997, 15(4): 363
[79] Faughnan B W, Crandall R S, Heyman P M. Electrochromism in WO_3 amorphous films. RCA Review, 1975, 36: 177
[80] Schirmer F. Small polaron aspects of defects I oxide materials. J Phys Colloque (Orsay. Fr.), 1980, 6: 479
[81] Yamase T. Photo-and Electrochromism of polyoxometalates and related materials. Chem Rev, 1998, 98: 307
[82] Brown G H. Techniques of chemistry: Vol. 3: Photochromism. New York: Wiley-Interscience, 1971
[83] Gamelas J A F, Cavaleiro A M V, Gomes E D et al. Synthesis, properties and photochromism of novel charge transfer compounds with Keggin anions and protonated 2,2′-biquinoline. Polyhedron, 2002, 21: 2537
[84] Bi L H, Wang E B, Xu L et al. Synthesis, properties and crystal structure of some polyoxometallates containing the tris(hydroxymethyl)aminomethane cation. Inorg Chim Acta, 2000, 305:163
[85] Yamase T, Ikawa T. Photochemical study of the alkylammonium molybdates. III preparation and properties. Bull Chem Soc Jpn, 1977, 50:746
[86] Ke H H, Shao K, He T et al. A new layered hybrid material by hydrothermal assembly of 12-molybdophosphoric acid and 1,10-diaminodecane. J Mater Sci Lett, 2002, 21: 1257
[87] 邵柯，马颖，陈朝晖等. 乙二胺多钼酸盐 $NH_3CH_2CH_2NH_3Mo_3O_{10}\cdot 4.4H_2O$ 的合成及其光致变色性质研究. 化学学报，2001, 59: 1335

[88] Zhang G J, Ke H H, He T et al. Synthesis and characterization of new layered polyoxometallates-1,10-decanediamine intercalative nanocomposites. J Mater Res, 2004, 19: 496
[89] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a. liquid-crystal ternplatmechanism. Nature, 1992, 359: 710
[90] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. J Am Chem Soc, 1992, 114: 10834
[91] Chen Z H, Loo B H, Ma Y et al. Photochromism of novel molybdate/alkylamine composite thin films. ChemPhysChem, 2004, 5: 1020
[92] Chen Z H, Loo B H, Ma Y et al. Synthesis of novel photochromic material in the violet color region: composite 1-hexadecylammonium-polyoxomolybdate thin films. Mater Res Bull, 2004, 39: 1167
[93] He T, Ma Y, Cao Y A et al. Preparation and electro-chromism of alkylammonium molybdate thin films. J Non-Cryst Solids, 2003, 315: 7
[94] Zhang T R, Feng W, Fu Y Q et al. Self-assembled organic-inorganic composite superlattice thin films incorporating photo-and electro-chemically active phosphomolybdate anion. J Mater Chem, 2002, 12: 1453
[95] 张铁锐,冯威,卢然等. 双长链烷基 Dawson 结构钼磷酸复合薄膜的制备、结构及光致变色性质. 高等学校化学学报, 2002, 23: 297
[96] 陈朝晖. 新型无机/有机光电变色材料的设计及基础研究:[博士论文]. 北京:中国科学院化学研究所,2000
[97] Bigelow W C, Pickett D L, Zisman W A. Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. J Colloid Interface Sci, 1946, 1: 513
[98] Chen Z H, Yang Y A, Qiu J B et al. Fabrication of photochromic WO_3/4,4′-BAMBp superlattice films. Langmuir, 2000, 16: 722
[99] 陈朝晖,姚建年. 光致变色 WO_3/4, 4′-BPPOBp 超晶格薄膜的制备. 物理化学学报,1999,15: 865
[100] 陈朝晖, 邱健斌, 杨永安等. WO_3/4,4′-联苄胺光致变色超晶格薄膜的研究. 化学通报,2000, 11: 33
[101] Chen Z H, Ma Y, Yao J N. Self-assembled inorganic/organic composite superlattice thin films with photochromic properties. Thin Solid Films, 2001, 384: 160
[102] 陈朝晖,马颖,姚建年. 高效率变色 WO_3 多聚体/1,10-DAD 自组装薄膜的制备. 物理化学学报, 2000,16: 1057
[103] Chen Z H, Ma Y, He T et al. Modification of photochromic inorganic/organic superlattice films by organic molecules. New J Chem, 2002, 26: 621
[104] Zhang G J, Chen Z H, He T et al. Construction of self-assembled ultrathin polyoxometalate/1, 10-decanediamine photochromic films. J Phys Chem B, 2004, 108: 6944
[105] 陈朝晖, 刘斌, 姚建年. 光致变色的 PW12/1,10-DAD 自组装超晶格多层膜. 感光科学与光化学,2000,18: 198
[106] Chen Z H, Ma Y, Zhang X T et al. Photochromic inorganic/organic self-assembled superlattice films. J Colloid Interf Sci, 2001, 240: 487
[107] Jiang M, Wang E B, Wei G et al. A novel photochromic multilayer based on preyssler's cluster. New J Chem, 2003, 27: 1291
[108] Jiang M, Wang E B, Wei G et al. Photochromic inorganic-organic multilayer films based on polyoxometalates and poly(ethylenimine). J Colloid Interf Sci, 2004, 275: 596

[109] Zhang G J, He T, Ma Y et al. Fabrication of photochromic phosphomolybdic acid monolayer film. Phys Chem Chem Phys, 2003, 5: 2751

[110] Moriguchi I, Fendler J H. Characterization and electrochromic properties of ultrathin films self-assembled from poly(diallyldimethylammonium) chloride and sodium decatungstate. Chem Mater, 1998, 10: 2205

[111] Katscher H. Molybdenum. In: Gmelin handbook of inorganic chemistry, Suppl. Vol. B4. Berlin: Springer, 1985

[112] Deb S K, Chopoorian J A. Optical properties and color-center formation in thin films of molybdenum trioxide. J Appl Phys, 1966, 37: 4818

[113] Deb S K. Physical properties of a transition metal oxide: Optical and photoelectric properties of single crystal and thin film molybdenum trioxide. Proc Roy Soc A, 1968, 304: 211

[114] He T, Yao J N. Photochromism of molybdenum oxide. J Photochem Photobiol C, 2003, 4: 125

[115] He T, Yao J N. Photochromism in transition-metal oxides. Res Chem Intermed, 2004, 30: 459

[116] He T, Yao J N. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. Prog Mater Sci, 2006, 51:810

[117] Zhang J G, Benson D K, Tracy C E et al. Chromic mechanism in amorphous WO_3 films. J Electrochem Soc, 1997, 144: 2022

[118] Feng W, Zhang T R, Liu Y et al. Evaluation of photochromic properties in heteropolyoxometallate-based inorganic polymeric thin films. Mater Chem Phys, 2002, 77: 294

[119] Feng W, Zhang T R, Liu Y et al. Preparation and photochromic properties of hybrid thin films based on heteropolyoxometallate and polyacrylamide. J Mater Sci Tech, 2002, 18: 558

[120] Gamelas J A F, Cavaleiro A M V, Gomes E D et al. Synthesis, properties and photochromism of novel charge transfer compounds with Keggin anions and protonated 2,2′-biquinoline. Polyhedron, 2002, 21: 2537

[121] Faughnan B W, Crandall R S. Optical properties of mixed-oxide WO_3/MoO_3 electrochromic films. Appl. Phys. Lett., 1977, 31: 834

[122] Bardin B B, Bordawekar S V, Neurock M et al. Acidity of keggin-type heteropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and density functional quantum chemical calculations. J Phys Chem B, 1998, 102:10817

[123] Bardin B B, Davis R J, Neurock M. Ammonia adsorption on keggin-type heteropolyacid catalysts explored by density functional quantum chemistry calculations. J Phys Chem B, 2000, 104: 3556

[124] Gavrilyuk A I, Sekushin N A. Electrochromism and photochromism in tungsten and molybdenum oxides. Leningrad: Nauka, 1990

[125] Santato C, Ulmann M, Augustynski J. Enhanced visible light conversion efficiency using nanocrystalline WO_3 films. Adv Mater, 2001, 13: 511

[126] Mo Y G, Dillon R O, Snyder P G et al. Optical properties of photochromic organic-inorganic composites. Thin Solid Films, 1999, 355～356: 1

[127] Katsoulis D E. A survey of applications of polyoxometalates. Chem Rev, 1998, 98: 359

[128] Feng W, Zhang T R, Liu Y et al. Controllable structure and photochromic properties of the inorganic-polymeric nanocomposite films. J Mater Sci Lett, 2002, 21: 497

[129] Feng W, Zhang T R, Liu Y et al. Novel hybrid inorganic-organic film based on the tungstophosphate acid-polyacrylamide system: Photochromic behavior and mechanism. J Mater Res, 2002, 17: 133

[130] Feng W, Zhang T R, Liu Y et al. Preparation and photochromic behavior of novel hybrid inorganic-organic thin film. Chin. Chem Lett, 2002, 13: 460
[131] Feng W, Zhang T R, Liu Y et al. Ultrasound-induced change of microstructure and photochromic properties of polyacrylamide thin films containing a polyoxometalate. J Mater Res, 2003, 18: 709
[132] Calhorda M J. Weak hydrogen bonds: theoretical studies. Chem Commun, 2000: 801
[133] Feng W, Zhang T R, Liu Y et al. Photochromic behavior of nanocomposite hybrid films of finely dispersed phosphotungstic acid particles into polyacrylamide. J Mater Sci, 2003, 38: 1045
[134] Feng W, Zhang T R, Wei L et al. Photochromic behavior and mechanism of thin films in $H_3PW_{12}O_{40}$/ Polyacrylamide system. Mater Lett, 2002, 54: 309
[135] Pope M T. Heteropoly and isopoly oxometalatates. New York: Springer-Verlag, 1983
[136] Prados R A, Pope M T. Low-temperature electron spin resonance spectra of heteropoly blues derived from some 1 : 12 and 2 : 18 molybdates and tungstates. Inorg Chem, 1976, 15: 2547
[137] 冯威,张铁锐,刘延等. Keggin结构钨磷酸/聚丙烯酰胺复合物的制备及光性能研究. 高等学校化学学报,2000,21: 1563
[138] Papaconstantinou E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. Chem Soc Rev, 1989, 18: 1
[139] Feng W, Zhang T R, Liu Y et al. Sonochemical preparation of photochromic nanocomposite thin film based on polyoxometalates well dispersed in polyacrylamide. J Solid State Chem, 2002, 169: 1
[140] McNamara III W B, Didenko Y T, Suslick K S. Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation. Nature, 1999, 401: 772
[141] Suslick K S. Sonochemistry. Science, 1990, 247: 1439
[142] Suslick K S, Choe S B, Cichowlas A A et al. Sonochemical synthesis of amorphous iron. Nature, 1991, 353: 414
[143] 冯威,张铁锐,刘延等. Keggin结构钨磷酸/聚乙烯吡咯烷酮复合膜的制备和光致变色性质研究. 高等学校化学学报,2001,22: 830
[144] Zhang G J, Yang W S, Yao J N. Thermally enhanced visible-light photochromism of Phosphomolybdic acid-polyvinylpyrrolidone hybrid films. Adv Func Mater, 2005, 15: 1255
[145] Yao J N, Loo B H, Hashimoto K et al. Photo-enhancement of electrochromism in MO_3 thin films. Ber Bunsenges Phys Chem, 1991, 95: 557
[146] Hall H E. Solid state physics. New York: Wiley, 1974
[147] Zhang H Y, Xu L, Wang E B et al. Photochromic behavior and luminescent properties of novel hybrid organic-inorganic film doped with Preyssler's heteropoly acid $H_{12}[EuP_5W_{30}O_{110}]$ and polyvinylpyrrolidone. Mater Lett, 2003, 57: 1417
[148] Zhang T R, Lu R, Liu X L et al. Photochromic polyoxotungstoeuropate $K_{12}[EuP_5W_{30}O_{110}]$/polyvinylpyrrolidone nanocomposite films. J Solid State Chem, 2003, 172: 458
[149] Yano S, Kurita K, Iwata K et al. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/tungsten trioxide hybrids. Polymer,2003, 44(12): 3515
[150] Gong J, Li X D, Shao C L et al. Photochromic and thermal properties of poly(vinyl alcohol)/ $H_6P_2W_{18}O_{62}$ hybrid membranes. Mater Chem Phys, 2003,79:87
[151] 唐立昊, 岳斌,朱思三. 钨磷酸(钨硅酸)/聚乙烯醇复合物的制备和光、电性质研究. 高等学校化学学报,1999, 20: 1349
[152] Wu Q Y, Wang H B, Yin C S et al. Preparation and performance of PVA films composited with

12-tungstogermanic heteropoly acid. Mater Lett, 2001, 50: 61

[153] Ohtani B, Adzuma S, Nishimoto S et al. Ultraviolet and visible light-induced photochromic action of poly(vinyl alcohol) film containing colloidal and suspended semiconductor materials. J Polymer Sci C: Polymer Lett, 1987, 25(9): 383

[154] Yumashev K V, Malyarevich A M, Posnov N N et al. Optical transient bleaching of photochromic polytungstic acid. Chem Phys Lett, 1998, 288(2～4): 567

[155] Yumashev K V, Malyarevich A M, Posnov N N et al. Nonlinear spectroscopy of photocoloured polytungstic acid nanocomposites. Quant Electron, 1998, 28: 710

[156] 岳斌，唐立昊，朱思三等. 粉状白钨酸研究(XIX)——聚乙烯醇水溶液中十聚钨酸的稳定性和光化学还原. 高等学校化学学报,1998, 19: 1453

[157] Yang G C, Pan Y, Gao F M et al. A novel photochromic PVA fiber aggregates contained $H_4SiW_{12}O_{40}$. Mater Lett, 2005, 59: 450

[158] Yang G C, Gong J, Pan Y et al. Preparation and photochromic properties of ultra-fine $H_3PW_{11}MoO_{40}$/PVA fibre mats. J Phys D, 2004, 37: 1987

[159] Howe R F, Grätzel M. EPR observation of trapped electrons in colloidal titanium dioxide. J Phys Chem, 1985, 89: 4495

[160] Kölle U, Moser J, Grätzel M. Dynamics of interfacial charge-transfer reactions in semiconductor dispersions. Reduction of cobaltoceniumdicarboxylate in colloidal titania. Inorg Chem, 1985, 24: 2253

[161] Ikake H, Fukuda Y, Shimizu S et al. Microstructures of poly(ethylene glycol)/tungsten oxide hybrid films exhibiting photochromic properties. Kobunshi Ronbunshu(Jpn. J. Polym. Sci, Technol.), 2002,59:608

[162] AKutsu Y, Shimizu S, Kurita K et al. Physical properties of polyethylene glycol/WO_3 hybrid materials exhibiting photochromism. Polymer Preprints,1999,48:646

[163] Kuboyama K, Hara K, Matsushige K. Enhanced photochromism in the hybrid film of tungstic acid and polyethylene glycol. Jpn J Appl Phys, 1992, 31: L1609

[164] Kuboyama K, Hara K, Matsushige K et al. Correlation between the photochromic enhancement in tungstic acid and the O-C-H bond in additives. Jpn J Appl Phys, 1997, 36: L443

[165] Zhang T R, Feng W, Bao C Y et al. Fabrication of heteropolyoxometalate-based photochromic inorganic-organic nanocomposites. J Mater Res, 2001, 16: 2256

[166] Zhang T R, Feng W, Lu R et al. Synthesis and characterization of polymetalate based photochromic inorganic-organic nanocomposites. Thin Solid Films, 2002, 402: 237

[167] Zhang T R, Feng W, Lu R et al. Preparation of photochromic sol-gel composite films containing dodecaphosphotungstic acid. Mater Chem Phys,2002, 78: 380

[168] 张铁锐，卢然，赵英英等. 钨硅酸/有机胺改性的二氧化硅纳米复合薄膜的制备和光致变色性质. 高等学校化学学报, 2002, 23: 1979

[169] Judeinstein P, Oliveira P, Krug W H et al. Dynamics of the sol-gel transition in organic-inorganic nanocomposites. Chem Phys Lett, 1994, 220: 35

[170] 黄焱，潘庆谊，程知萱等. 镶嵌钨硅酸的新型有机-无机纳米复合薄膜的制备及光致变色性能研究. 高等学校化学学报, 2005, 26: 204

[171] Zhang T R, Feng W, Lu R et al. Thermochromic organoaminomodified silica composite films containing phosphomolybdic acid. J Solid State Chem, 2002, 166: 259

[172] Sanchez C, Livage J, Launay J P et al. Electron delocalization in mixed-valence molybdenum poly-

anions. J Am Chem Soc, 1982, 104: 3194

[173] Judeinstein P, Oliveira P W, Krug H et al. Photochromic organic-inorganic nanocomposites as holographic storage media. Adv Mater Opt Electron, 1997, 7: 123

[174] Mo Y G, Dillon R O, Snyder P G et al. Optical properties of photochromic organic-inorganic composites. Thin Solid Films, 1999, 355/356: 1

[175] Deb S K. Reminiscences on the discovery of electrochromic phenomena in transition metal oxides. Sol Energy Mater Sol Cells, 1995, 39: 191

[176] 丘思畴，黄汉饶，舒兴胜．电致变色材料及应用．功能材料，1994，25(2)：104

[177] Bechinger C, Bullock J N, Zhang J G. Low-voltage electrochromic device for photovoltaic-powered smart windows. J Appl Phys, 1996, 80(2): 1226

[178] Benson D K, Branz H M. Design goals and challenges for a photovoltaic-powered electrochromic windows covering. Sol Energy Mater Sol Cells, 1995, 39: 203

[179] Bechinger C, Ferrere S, Zaban A. Photoelectrochromic windows and displays. Nature, 1996, 383: 608

[180] Lampert C M. Durability of electrochromic switching for glazings. Proc of SPIE, 1990, 1272: 174

[181] 张旭苹．电致变色灵巧窗的设计与研制．太阳能学报，1997，18(4)：415

[182] Julien C, Khelfa A, Guesdon J P et al. Lithium intercalation in MoO_3: A comparison between crystalline and disordered phases. Appl Phys, 1994, A59: 173

[183] Hashimoto H, Naiki T, Mannami M et al. Electron microscopic study by cine film on the formation of thin oxide films. In: Neugebauer C A, Newkirk J B, Vermilyea D A. Structure and properties of thin films: proceedings of an international conference held at Bolton Landing, N. Y. on Sept. 9-11, 1959. New York: Wiley, 1959. 71

[184] Berkowitz J, Chupka W A, Inghram M G. Polymeric gaseos species in the sublimation of tungsten trioxide. J Chem Phys, 1957, 27: 85

[185] Monk P M S, Chester S L. Electro-deposition of films of electrochromic WO_x containing additional metal oxide. Electrochimica Acta, 1993, 38(11): 1521

[186] Ashrit P V, Girouard F E, Truong V. Fabrication and testing of an all-solid state system for smart window application. Solid State Ionics, 1996, 89: 65

[187] Shen P K, Syed-bokhari J, Tseung A C C. The performance of electrochromic WO_3 films doped with cobalt or nickel. J Electrochem Soc, 1991, 138(9): 2778

[188] Loo B H, Yao J N, Coble H D et al. A Raman microprobe study of the electrochromic and photochromic films of MoO_3 and WO_3. Applied Surf Sci, 1994, 81: 175

[189] 姚建年．过渡金属氧化物光电变色现象的研究及其应用．中国科学基金，1996，10(4)：261

[190] 陈国平，黄惠芬，陈公乃等．电子束蒸发氧化钨薄膜电致变色性能的研究．太阳能学报，1995，16(2)：150

[191] Habib M A, Maheswari S P. In situ infrared spectroscopic study of the electrochromic reaction of tungsten trioxide films. J Electrochem Soc, 1991, 138(7): 2029

[192] 林仲华，罗瑾，黄福民等．阳极氧化膜 WO_3(II) 电显色带介质效应．高等学校化学学报，1993，14(6)：841

[193] Passerini S, Scrosati B, Hermann V. Laminated electrochromic windows based on nickel. J Electrochem Soc, 1994, 141(4): 1025

[194] Honjo H, Tatsumisago M, Minami T. Electrochromic cell suing salt-doped silica gel films as a solid electrolyte. J Mater Science Lett, 1995, 14: 783

[195] Stocker H J, Singh S, Vanuitert L G. Efficiency and humidity dependence of WO_3-insulator electrochromic display structures. J Appl Phys, 1979, 50(4): 2993
[196] Schoolmann D, Trinquet O, Lassegues J C. Properties and application of proton conducting polymer: the BPEI, xH_3PO_4 system. Electrochimica Acta, 1992, 37(9): 1619
[197] Randin J P. Ion-containing polymers as semisolid electrolytes in WO_3-based electrochromic devices. J Electrochem Soc, 1982, 129(6): 1215
[198] Croce F, Gerace F, Scrosati B. Interfacial phenomena in lithium polymer electrolyte batteries. Power Sources Symposium, IEEE 35th International, 1992: 267
[199] Cordoba-Torresi S I, Hugot-Le G A, Joiret S. Electrochromism in polyanaline thin films, mechanisms studied by Raman spectroscopy. J Electrochromic Soc, 1991, 138: 1554
[200] Vuillemin B, Bohnke O. Kinetics study and modeling of electrochromic phenomenon in a-WO_3 thin film in acid and lithium electrolytes. Solid State Ionics, 1994, 68: 257
[201] Azens A, Hjelm A, Bellac D et al. Electrochromism of W-oxide-based thin films: Recent advances. Solid State Ionics, 1996, 86～88: 943
[202] Yang Y A, Cao Y W, Loo B H et al. Microstructures of Electrochromic MoO_3 Thin Films Colored by Injection of Different Cations. J Phys Chem B, 1998, 102: 9392
[203] Deneubille A, Gerard P. Influence of substoichiometry hydrogen content and crystallinity on the optical and electrical properties of hydrogen tungsten oxide(H_xWO_3) thin films. J Electroanal Mater, 1978, 7: 559
[204] Goldner R B, Haas T E, Arntz F O et al. Nuclear reaction analysis profiling as direct evidence for lithium ion mass transport in thin film "rocking-chair" structures. Appl Phys Lett 1993, 62: 1699
[205] Wagner W, Rauch F, Ottermann C et al. Hydrogen dynamics in electrochromic multi-layer systems investigated by the nitrogen-15 technique. Nucl Instr Methods Phys Res, 1990, B50: 27
[206] Granqvist C G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. New York: Elsevier, 1995. 31
[207] Yoshimura T, Watanabe M, Koike Y et al. Electrochromism in a thin film device using lithium tungstate (Li_2WO_4) as an lithium electrolyte. J Appl Phys, 1982, 53: 7314
[208] Oi T. Ionic conductivity of lithium fluoride thin films containing di-or trivalent metal fluoride. Mater Res Bull, 1984, 19: 451
[209] Nagase K, Shimizu Y, Miura N et al. Electrochromic properties of vanadium pentoxide thin films prepared by new wet process. Appl Phys Lett, 1992, 60: 802
[210] Sayle D C, Gay D H, Roh A L et al. Computer modelling of V_2O_5: surface structures, crystal morphology and ethene sorption. J Mater Chem, 1996, 6: 653
[211] Dogan S F, Nguyen N M, Perrotti S J et al. Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide. J Appl Phys, 1989, 66: 1333
[212] Galy J. Vanadium pentoxide and vanadium oxide bronzes-structural chemistry of single(S) and double (D) layer $M_xV_2O_5$ phases. J Solid State Chem, 1992, 100: 229
[213] Svensson J S E M, Granquist C G. Electrochromism of nickel-based sputtered coatings. Appl Phys Lett, 1986, 4: 1566
[214] Wruck D A, Rubin M. Structure and electronic properties of electrochromic nickel monoxide films. J Electrochem Soc, 1993, 140: 1097
[215] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem Rev, 1995, 95: 69
[216] Linsebigler A L, Lu G, Yates Jr J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms,

and selected results. Chem Rev,1995, 95: 735
[217] Gratzel M. Heterogeneous photochemical electron transfer. Boca Raton FL: CRC Press, 1989
[218] Beor K W. Survey of semiconductor physics. New York: Van Nostrand Reinbold, 1990. 249
[219] Nishimoto S, Ohtani B, Kajiwara H et al. Correlation of the crystal structure of titanium dioxide prepared from titanium tera-2-propoxide with the photo-catalytic activity for redox reaction in aqueous propane-2-ol and silver salt solutions. J Chem Soc Faraday Trans, 1985, 81: 61
[220] Augustynski J. The role of the surface intermediates in the photo-electrochemical behavior of antase and rutile titanium oxide. J Electrochim Acta, 1993, 24: 2244
[221] Burdett J K, Hughbands T, Gordon J M et al. Structural electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and antase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295K. J Am Chem Soc, 1987, 109: 3639
[222] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A et al. Light-induced amphiphilic surfaces. Nature 1997, 388: 431
[223] Hotchandani S, Vikamat P. Photoelectrochemistry of semiconductor ZnO particulate films. J Electrochem Soc, 1992, 139(6): 1630
[224] Yoshiki H, Alexandruk V, Hashimoto K et al. Electroless copper plating using ZnO thin film coated on glass substrate. J Electrochem Soc, 1994, 141(5): L56
[225] Yoshiki H, Hashimoto K, Fujishima A. Reaction mechanism of electroless metal deposition using ZnO thin film(I): process of catalyst formation. J Electrochem Soc,1995, 142(2): 428
[226] Yoshiki H, Hashimoto K, Fujishima A. Area-selective electroless copper deposition using zinc oxide thin films patterned on a glass substrate. Metal Finishing, 1996, 94(1): 28
[227] Van Den Meerakker J E A M. On the mechanism of electroless plating I: Oxidation of formaldehyde at different electrode surfaces. J Appl Electrochem, 1981, 11: 387
[228] JPCDS 4-0836
[229] Yang Y A, Wei Y B, Loo B H et al. Electroless copper plating on glass substrate coated with ZnO under UV illumination. J Electroanal Chem, 1999, 462: 259

（本章作者：姚建年，杨永安，马　颖）

第 16 章　有机电致发光二极管的研究及其进展

16.1　概　　述

自 1987 年有机电致发光二极管(OLED)问世[1]并持续发展了 20 年后，OLED 在科学上已逐步向着更深更宽的层面不断地延伸，发展，而作为商业产品，也在不断提高和升级。然而人们对客观事物的认识、总在不断地深化和进步，对 OLED 也还存在许多尚待进一步搞清的问题，需要人们继续的不断努力。

有机电致发光二极管 OLED 基本原理与无机半导体发光二极管 LED 相似，都是通过从两个电极分别注入电子和空穴，经过载流子传输层，前者在发光层 EML 处，而后者则在 p-n 结，通过载流子的复合而发光。如图 16.1 所示。

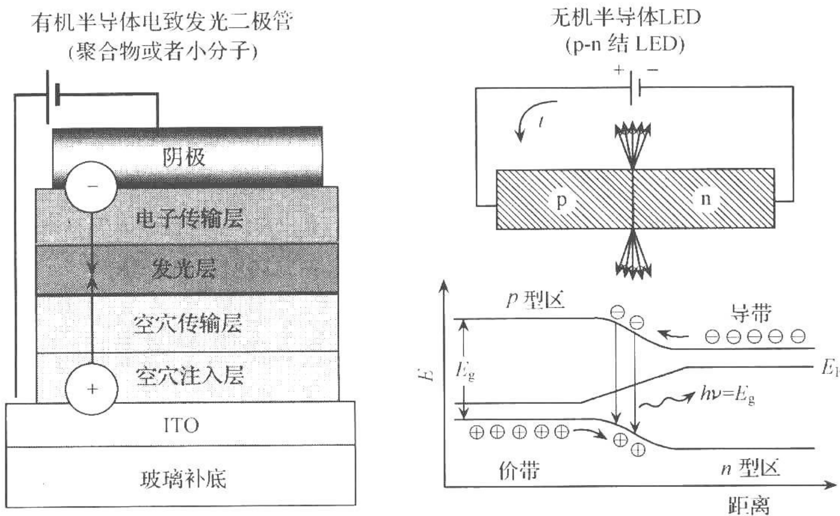


图 16.1　有机和无机电致发光二极管及其基本工作原理

OLED 可分为聚合物及小分子发光二极管两类，聚合物类二极管亦称 PLED[2]。图 16.1 左侧列出了小分子 OLED 的基本结构组成，即在两电极间装置有电子传输层 ETL、发光层 EML、空穴传输层 HTL 和空穴注入层(HIL)等，当电子和空穴分别从两电极注入后，通过载流子传输层，可在 EML 层重合而发光，这和无机 LED 在 p-n 半导体的界面处的发光原理是相同的。即空穴和电子在 EML 层或在 p-n 结形成激子(exciton)，如图 16.1 右下角所示，然后通过激子的辐射衰变而发射荧光。

在空穴和电子重合(recombination)时所生成的激子有所谓单重态和三重态之分。按照统计原则，可以期望基于单个自旋(spin)的单重态激子应占 25%[3]，而三重态激子则占 75%。因而如何发展三重态的发光(triplet emission)——使磷光激子克服禁阻实现允许跃迁而发光，就成为 OLED 研究中提高效率的一个重要研究方向[4]。另外，为实现器件的全色发光，通过客体分子在主体内的掺杂，应是当前实现这一目标的重要手段。这里

涉及主体激子与客体分子间的各种能量转移问题等。这些有趣的科学问题目前都已陆续地提到了研究工作日程中来。

由于重金属元素的存在有利于自旋和轨道的耦合，因此对重金属配合物作为发展三重态 OLED 器件的重要组成，受到理所当然的重视。这就促进了对含不同金属原子(Ir、Pt、Os…)配合物和对具有不同配体的金属配合物进行研究[5]，使我们对金属配合物的光物理行为有了更加深入的认识和了解。如对器件的工作效率提高起到重要作用的单重态和三重态 MLCT 态的混合问题(图 16.2)，以及三重态磷光体用作为单重态发光的敏化剂等问题的研究，都将对器件发光强度的提高有很大帮助，从而为提高器件的量子产率做出贡献。下面列出的是有关单重态和三重态 MLCT 态混合和发光的示意图。

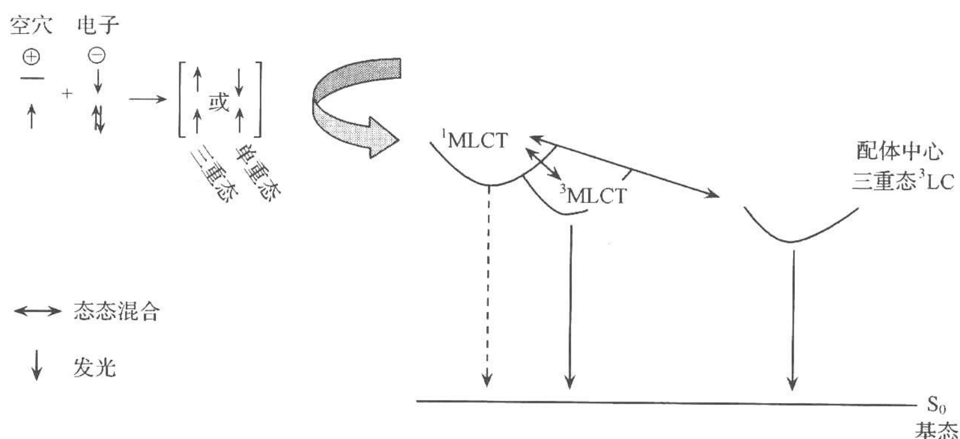


图 16.2 三重态与单重态激子的形成与其间的耦合
图中的 MLCT 为金属配体间的电荷转移跃迁，而 LC 则为以配体为中心的跃迁

图 16.2 中可以看到，因金属重原子的存在，可引起自旋和轨道的强烈耦合，促进了单重态与三重态间的转移和混合，而^{1}MLCT 和^3 MLCT 的混合则可有力地促进磷光的允许跃迁，并缩短了三重态的寿命。

因此，引入重金属原子就成为发展三重态发光器件的一种重要手段。已用过的重金属元素有 M = Ir、Pt、Os 及 Re 等。可举下列一些组合体系为例。

从图 16.3 中可以看到，从左出发，即自 ITO 电极，经 NPD 空穴传输层到达以 CBP 为主体、$Ir(ppy)_3$ 为客体的发光层，而随后的则是空穴阻挡层 BCP 和电子传输层 AlQ_3，器件最右侧则是用以注入电子的 MgAg 电极。正因为体系中引入了铱配合物，因此体系观察不到荧光(CBP 的寿命为 τ=500 ns)，而看到的仅是它的磷光发射。这是因铱配合物可强烈促进体系激发态发生“系间穿越”，它不仅使 CBP 主体层内形成的两类激子经过“系间穿越”和能量转移，将能量传递给 $Ir(ppy)_3$ 使之激发，并且也有助于 $Ir(ppy)_3$ 激发三重态的辐射衰变，从而发出高效磷光(Φ_{PL}=0.4)。图 16.4 中列出的是 $Ir(ppy)_3$ 的吸收和发光光谱[6]。

早期发展的另一种金属配合物是八乙基卟啉铂(PtOEP)[7~9]，其结构如图 16.5 所示。

PtOEP 也可通过掺杂方法引入到 OLED 的某一层内。通过瞬态吸收的研究发现：PtOEP 的单重态寿命为 1 ps，而荧光量子产率甚低，仅为 2×10^{-5}。但其磷光的光致发光效率可达 0.5 (在 298K，于聚苯乙烯中)，寿命为 91 μs。而当温度降至 77 K 时产率可达

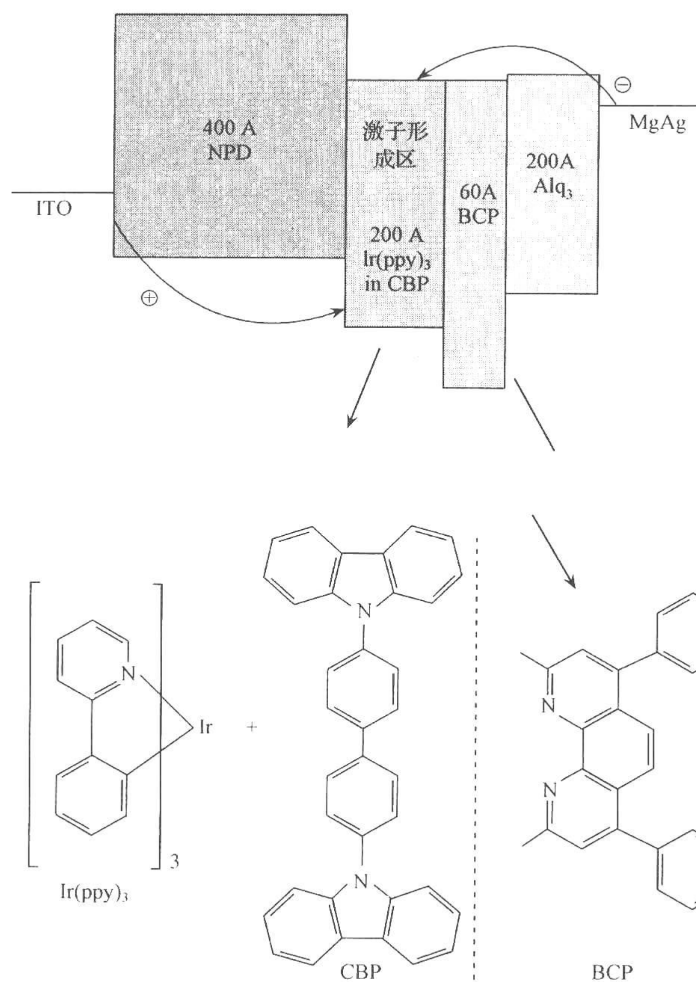


图 16.3　一种带金属铱配合物的 OLED 结构布置

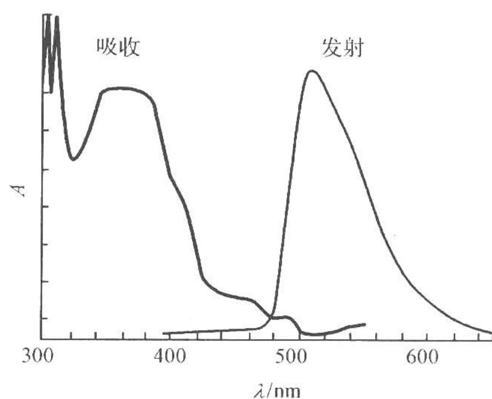


图 16.4　Ir(ppy)$_3$ 的吸收和发光光谱

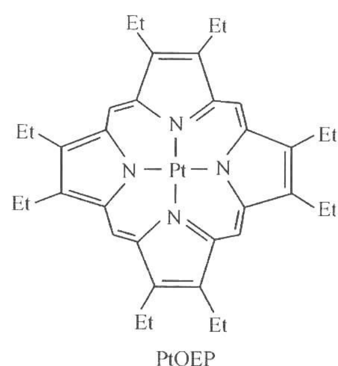


图 16.5　PtOEP 的分子结构

0.9，寿命为 130 μs。可见 PtOEP 的发光量子产率不低，但寿命则较长。

对于 PtOEP 一个非常有趣的例子[3]是在两个结构类似的体系中(图 16.6)，分别掺入了单重态(DCM2)与三重态/单重态(PtOEP/DCM2)染料，它们都应通过在 Alq$_3$ 层形成的两类激子(包括单重态的和三重态的)，经能量转移而被激发发光。前者有着明确的 DCM2 的电致发光，而后者则可清楚地看到 DCM2 荧光和 PtOEP 磷光，二者发射的同时存在。如图 16.6 所示。

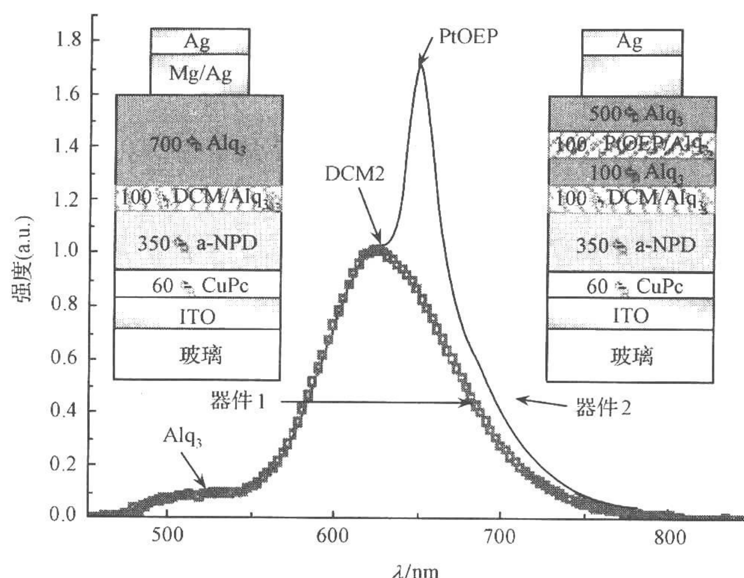


图 16.6　带与不带 PtOEP 染料组合(P)器件发光行为的比较

从加有 PtOEP 和 DCM2 体系所得的结果清楚表明：在对这类电激发体系中所形成的两类激子，其衰变过程是十分严格的，单重态激子将能量转移给 DCM2 使之激发并发射荧光，而三重态激子则经过激子的扩散过程将能量转移给 PtOEP，使激发而发射磷光。作者还通过改变 PtOEP 层与激子生成区间的距离，来研究三重态激子的扩散长度，发现其长度可超过 1500 Å。另因 PtOEP 具有较长的寿命，因而对体系的饱和问题也有过研究。扩散过程的研究如图 16.7 所示。

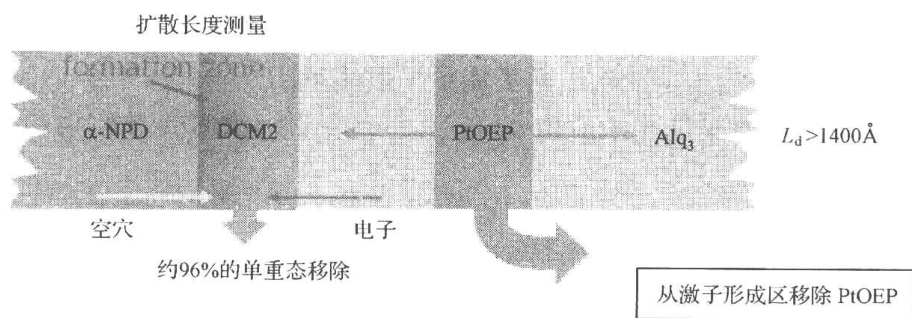


图 16.7　有关激子扩散长度的研究

从上面所举出的一些例子中，可清楚看到这里包括了许多与体系相关基本科学问题，涉及广泛的学科领域，其内容确是丰富多彩的。

16.2　对 OLED 器件功能的评价和功率效率

对一种功能性器件的正确而科学的评价，不仅对推动器件的发展、完善具有重要意义，而且在科学上也有重要价值。

经详细的考察认为，用以评价 OLED 最为重要的标准，可有下列 3 个。

(1) OLED 的功率效率。对应用于低功率条件下的器件来说，功率效率问题极其

重要。

(2) 器件的色纯度。作为显示材料,人们就要求得到纯的红、绿、蓝三元色,而作为照明材料则要求有可调的白色发光。

(3) 器件的稳定性。作为商业产品,其稳定性如不能达到 10 000h 以上的连续使用,就不能走向市场。

在上述 3 种 OLED 关键评价的标准中,尤以功率效率为最。

有关器件的功率效率(power efficiency)问题:

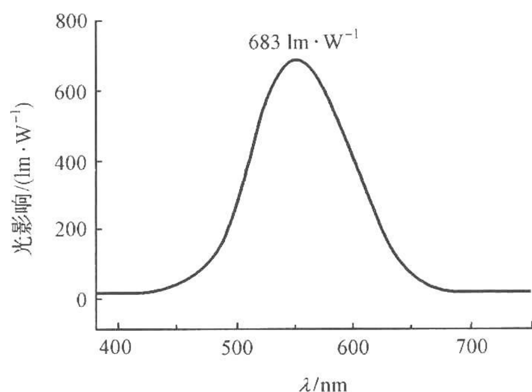


图 16.8 绿光的最大光响应值

人的肉眼对于光的响应、有着波长的依赖性。对光功率感知的单位称为"流明"(lumen),所以 OLED 的功率可采用流明/瓦(lm / W)为单位。对于不同波长光,其最大的光响应值各不相同。如蓝光的约为 20 lm/W,绿光的约 680 lm/W,而红光的约 100 lm/W。

对于特定色调的 OLED,可通过对器件的不断改进而使之最佳化。这里包括发光的量子产率以及电效率。

所谓量子产率是指发射外出的光子(photons out)和输入电子数(electron in)的比值,即:

$$\eta_Q = \text{发射外出的光子} / \text{输入电子数}$$

而电效率则为光子能量(photon energy)与操作电压(operating voltage)间的比值,即:

$$V_\lambda / V = \text{光子能量} / \text{操作电压}$$

功率效率可定义为肉眼的光响应值 φ、量子产率以及电效率三者的乘积,如式(16-1)所示:

$$\eta_P = \frac{L}{VI} = \varphi \eta_Q \frac{V_\lambda}{V} \tag{16-1}$$

可对上式中各项做进一步讨论:

量子产率 η_Q(或外量子产率):量子产率应是发光化合物性能的一种度量。但这里讨论的外量子产率(external quantum efficiency)所涉及的不仅是发光染料的发光性能和效率,同时也涉及器件的结构,以及器件中基质材料的光学特性对器件发光输出所带来的影响等。因此,外量子产率也可看作为:每个注入器件的电子所能发出的光子数。它可定义如下:

$$\eta_Q = \chi \eta_r \eta_{out} \varphi_{PL} \tag{16-2}$$

式中,χ 代表了激发分子中能发生自发辐射(spontaneous emission)的分数,由于一般的 OLED,系单重态发光,于是,因自旋对发光的限制,导致其发光分子的最大的激发分数仅为 25%,显然这是激发态发射机制给器件效率带来的一个基本限制。φ_{PL} 值则为有机发光化合物分子的基本发光效率,因在激发态的衰变过程中,并非是 100%的辐射衰变,其中包含有非辐射衰变的成分。而 η_r 则为电荷重合的分数,即注入的载流子真正能构成激子的耦合分数。至于所谓输出的耦合损失,则是因器件发光(不论是顶部发光或底部发

光)总要经器件的某种基体传输外出,于是就涉及不同基质材料对光的吸收以及其他种种光学过程(如反射、折射等)所带来的损失。如图 16.9 所示。

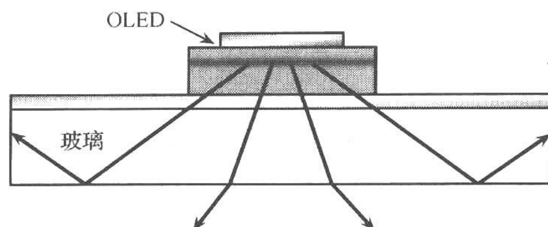


图 16.9 发光经器件基质材料所可能引起的损失

图中可见,从 OLED 发出的光,并非全部通过透明底层而输出,其中部分会因基质材料的物理和化学性质以及光学性质等原因所引起的不同过程而耗失。

从以上对影响器件效率种种因素的讨论中,可以看出:器件的外量子效率,实际上是器件发光过程中各个环节所涉有关效率的乘积。它也综合地反映了自 OLED 出现以来,人们对提高 OLED 效率的一个认识和发展过程。这可从下面列出的示意图 16.10 中看出。

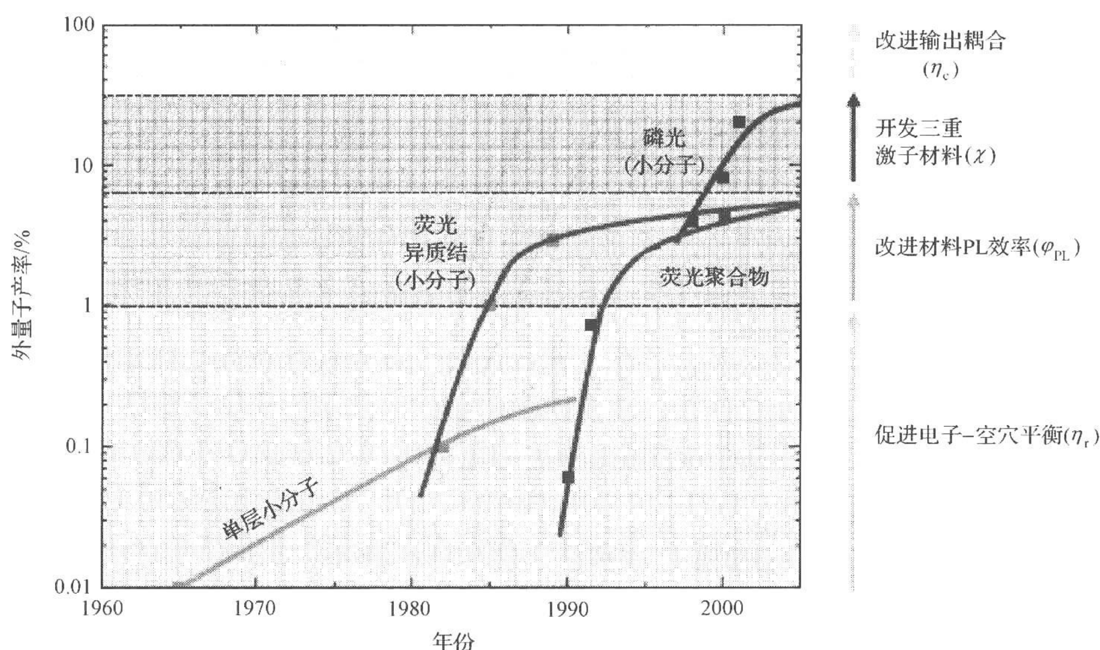


图 16.10 OLED 器件外量子产率随年代而不断提高的情况

图 16.10 表明,器件的发展大体可分为几个阶段:第一阶段为单层小分子材料的发光器件;第二阶段则为小分子材料异质结器件的阶段,与此同时,出现了高分子的荧光器件;第三阶段则为小分子材料的磷光器件。可以看出:在第一阶段,人们重点解决的是在器件中如何促进电子与空穴的平衡,即解决好 η_r 电荷重合的效率问题。而在第二阶段则开始注意对材料光致发光效率的改进,即如何提高 φ_{PL}。而第三阶段则为开发新型的三重态激子材料,即如何突破 χ 值为 25%的自旋限制阶段。在图中列出的最后一个阶段,则是如何通过改进器件的输出耦合,来提高器件发光的效率。这里可以看出:器件效率的提高是对器件结构,材料,工作机制的不断认识和提高的基础上逐步实现的。因此,它也构成了 OLED 发展的简单历史。

16.3 OLED的发展简史

16.3.1 单层发光器件

可以对OLED的发展简史做简单的回顾：有机电致发光研究的一个较早例子是1965年由Helfrich和Schneider[10]等提出的。其论文题目是 *Recombination radiation in Anthracene crystals*。作者等沿着蒽的晶体施加大于1000 V的电压，可以观察到蒽的蓝-绿色发光，量子产率< 0.1% ，所得的*I-V*关系曲线，如图16.11所示，当外加电压达1000 V时，电流可达10^{-7}A，并有一定强度的荧光发出。

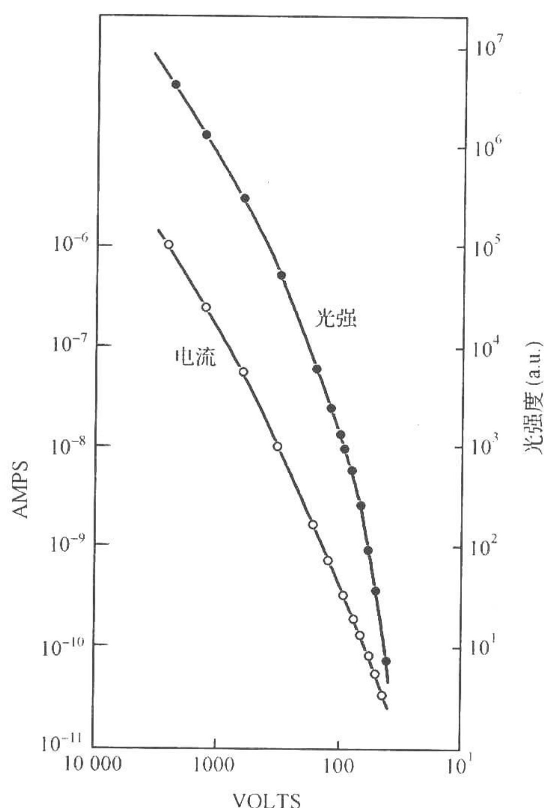


图16.11　蒽晶体器件的*I-V*工作曲线

另一个有关蒽电致发光的早期实验，是由纽约大学的Pope等于1963年提出的。他们所报道的蒽晶体的厚度为20 μm，驱动电压为400 V，而电流密度为100 mA/cm²。

不久，有人通过热蒸发制得蒽的多晶薄膜，但由于电子与空穴之间过于接近而造成了巨大损失，因此其荧光量子产率仍小于0.1% 。

16.3.2 异质结OLED的出现

1987年的一个突破性进展是由Eastman Kodak的Tang和Van Slyke[1]所提出的，即所谓异质结(heterostructure)的OLED，其论文题目为 *Organic electroluminescent diodes*。他们提出：以有机电子传输层和空穴传输层构成异质结的概念，再分别从材料的两端注入电子和空穴，以保证载流子重合的效率接近100%。这就使器件，在外加电压小于

10 V 时的效率，达到 1%。他们所提出的器件具有如下的结构，其中的电子传输层材料为三(8-羟基奎啉)铝(Alq_3)，而空穴传输材料则为芳胺类化合物。如图 16.12 所示。

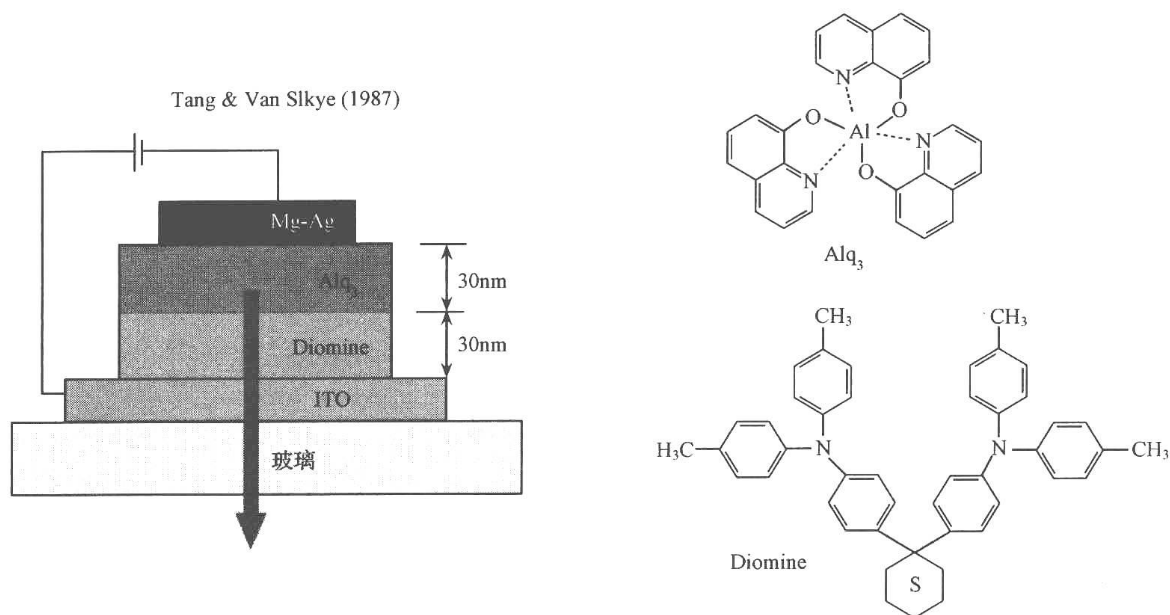


图 16.12 以 Alq_3/Diomine 所构成 OLED 的结构示意图

由上列器件所得的 *I-V* 工作曲线，如图 16.13 所示。

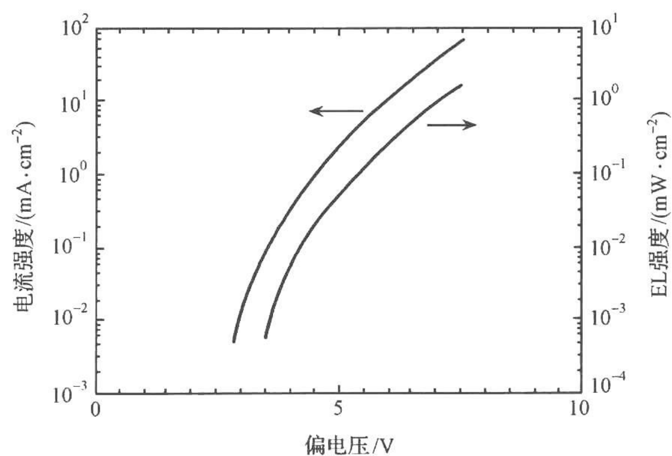
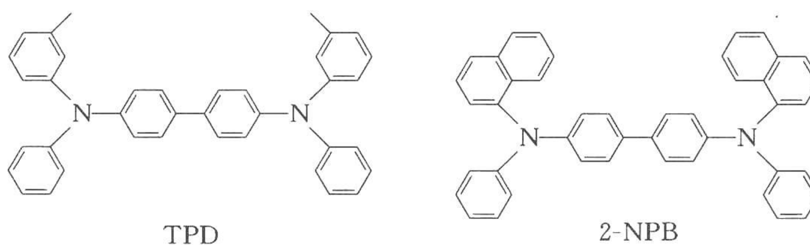


图 16.13 以 Alq_3/Diamine 所构成 OLED 的 *I-V* 工作曲线

图中可以看出：和以单个蒽晶体构成的器件相比较，当器件的外加电压达到 5V 以上时，电流密度可达 10 mA · cm^{-2}。可见，两种结构间确是存在着巨大的差别。

不久，就出现了另一些具有不同化学结构的空穴传输材料，如下列芳胺类化合物 TPD、NPB 等。



它们的出现，不仅丰富了 OLED 器件材料的内容，而且对进一步的改善器件工作的性能带来很大的便利(图 16.14)。

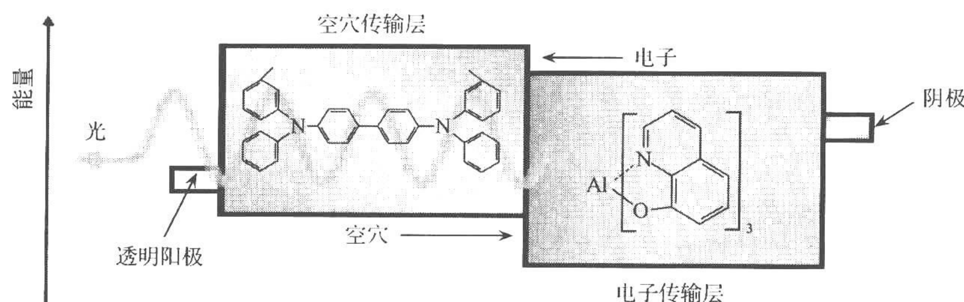


图 16.14　异质结 OLED 器件工作情况的示意图

要指出的是：器件的发光可以从器件的电子传输层发出，也可自空穴传输层发出，这取决于两种载流子发生重合的部位，并和载流子的迁移速度的快慢；能量的平衡，以及相对能隙的大小等有关。上面提到由 Tang 等所提出的第一个异质结 OLED 的发光部位就处于 AlQ_3 层内。

16.3.3　能量转移和染料掺杂的 OLED

最早提出在电子或空穴传输层中掺加发光染料，然后通过 Forster 共振能量转移，将器件传输层所形成激子的能量转移给染料分子，释出染料分子的荧光，即通过此可使器件释出不同波长的发光，来提高器件的量子产率和满足某些实际应用的需要，仍是由 Kodak 的 Tang、Van Slyke 以及 Chen 等提出的。论文题目为“*Electroluminescence of doped organic thin films*”。其机制如图 16.15 所示：即主体材料形成激子，然后通过能量转移，使掺杂物(dopant)激发而发光。

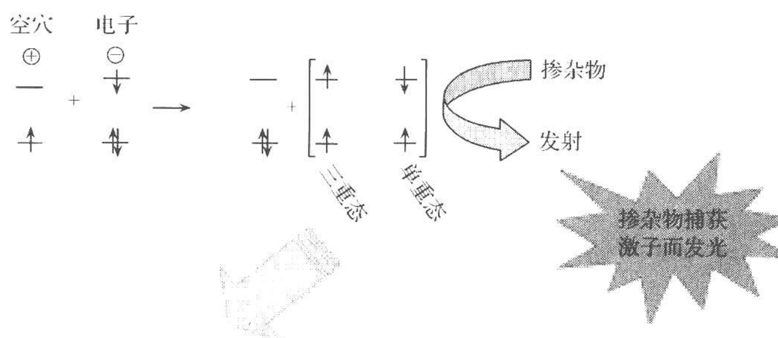


图 16.15　有机掺杂型薄膜的发光机制

掺杂的 OLED 器件有如下的结构：

这种掺杂体系也称主/客体系，显然，如图 16.16 中所示主体常是器件中的载流子传输材料，如 Alq_3，而客体则为掺杂的染料分子。图 16.17 中是器件中所用不同主、客体材料的发射光谱，包括不同掺杂与未掺杂体系的电致发光光谱等。可以看出：器件的主体(Alq_3)中，如掺杂了 DCM2 或 PtOEP 时，可使器件的发光移向长波。

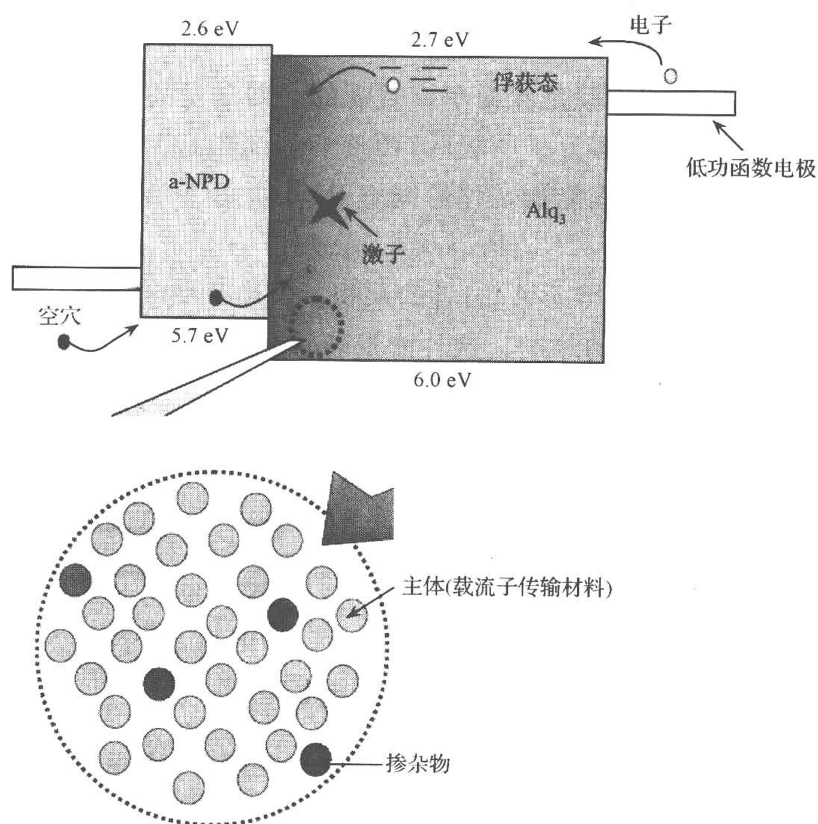


图 16.16 掺杂的 OLED 器件及其细部示意图

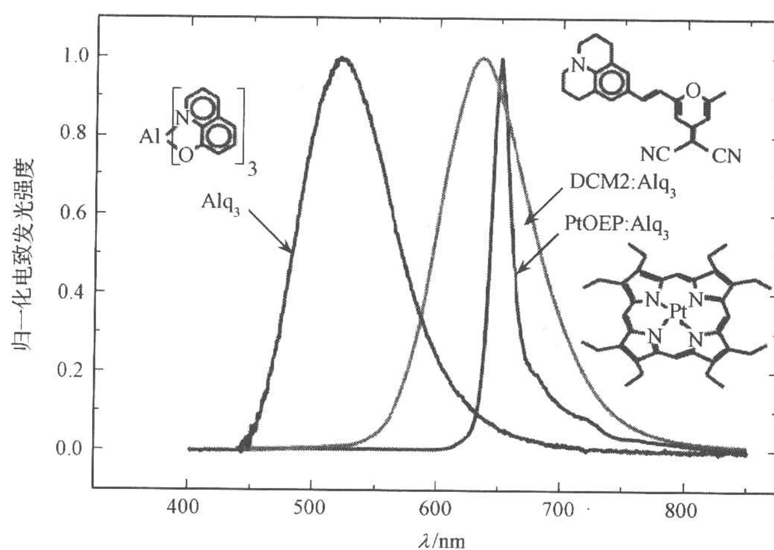


图 16.17 几种掺杂化合物的荧光发射光谱

16.4 有关能量转移问题的讨论

可对能量转移做一简略的讨论。激发态的能量转移存在着下列的 3 种形式。

(1) 辐射转移。

(2) Forster 共振转移。

(3) Dexter 电子交换转移。

上列第一种辐射转移的机制是较简单而直观的。即激发的给体分子在其辐射衰变过程中,其发射的光(能量)为受体分子所吸收,而使后者激发起来,实现能量转移。实际上就是光的再吸收。因而,此过程能量转移的概率 P,可如式(16-3)所示。

$$\mathrm{Pr}.\,t \propto [A]xJ \tag{16-3}$$

即能量转移概率 P 正比于 $Jx[A]$ 三者的乘积。其中 J 为光谱的重叠积分,[A]为能量受体的浓度,而 x 则为样本的厚度。这种能量转移强烈地依赖于所用实验器皿的形状和尺寸大小,在此不多加讨论。

Forster 能量转移[13]的实现是通过偶极-偶极共振耦合机制完成的,如图 16.18 所示。

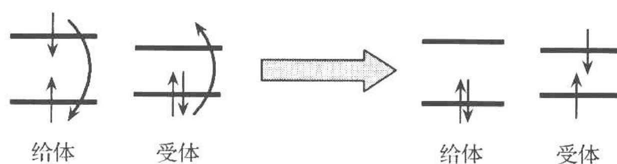
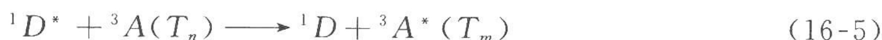


图 16.18 Forster 能量转移

从图 16.18 中可见,激发的能量给体分子通过共振耦合,将能量转移给基态的受体分子实现能量转移。这里一个先决的条件是作为能量给体必须具有比能量受体有较高的能级水平(放热的转移过程),此外,能量给体与受体分子两者的能级跃迁必须是"允许"的。因此,对于 Forster 能量转移来说,最为典型的转移体系是:单重态-单重态间的跃迁。下面列出了两种"允许"的跃迁过程。



$$^1D^* + {}^1A \longrightarrow {}^1D + {}^1A^* \tag{16-4}$$



$$^1D^* + {}^3A(T_n) \longrightarrow {}^1D + {}^3A^*(T_m) \tag{16-5}$$

式(16-4)即单重态-单重态间的共振能量转移,而式(16-5)则是单重态与三重态间的能量转移,但这里的跃迁并非从基态(单重态)跃迁到三重激发态,而是从三重激发态 T_n 跃迁到高阶的三重激发态 T_m,因此这是允许发生共振能量转移的。在转移过程中,作为能量给体与受体间的距离可超过二者 van der Waals 半径之和。一般作用的距离在 100 Å 以内。

依据能量给体与受体跃迁偶极矩间的相互作用机制(偶极机制),偶极-偶极相互作用的速度常数,有如下的关系:

$$K_{\mathrm{ET}}(R) = \left(\frac{1}{\tau}\right)\left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \tag{16-6}$$

即作为距离函数的速度常数是与二者距离的 6 次方成反比,距离越大则转移速度越慢。另外,它又与给体的辐射寿命成反比关系。式中的 R_0 为临界猝灭半径,即二者相距为 R_0 时,K_{ET} 值恰好等于辐射寿命的倒数。

转移速度常数 K_{ET} 也可用下式表达(式中的 $K_{\mathrm{D \to A}}$ 即为 K_{ET}):

$$K_{\mathrm{D \to A}} = \frac{K^2 J 8.8 \times 10^{-28}}{n^4 \omega r^6} \tag{16-7}$$

式中,K 为一取向因子;n 为介质的折射率;ω 为能量给体的辐射寿命;r 为给体(D)与受

体(A)间的距离；J 为受体的吸收光谱与给体荧光光谱间的光谱重叠(有关单位为$cm^6 \cdot mol^{-1}$)。

转移速度常数 KET 还可用通过量子力学表述如下：

$$K_{ET} = (2\pi/\hbar)\,|\langle D, A^* \mid H_{DA} \mid D^*, A\rangle|^2 \int g_D(E) g_A(E) dE \qquad (16\text{-}8)$$

式(16-8)中的第三项即为光谱的重叠积分，它是转移成功的基本条件。即应满足如图 16.19 所示关系。

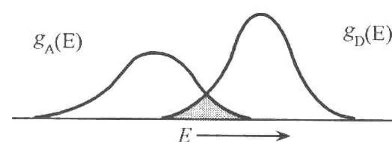


图 16.19　能量给体与受体间电子交换

Dexter 的能量转移[14]是通过扩散过程，使能量给体与受体相互接近，并经二者间的电子交换而完成的。按照 Wigner-Witmer 自旋守恒规则，在下列反应中：



$$A + B \longrightarrow C + D$$

如反应物和产物的总自旋数保持守恒，则反应(或过程)就是允许的。因此，在这一原则下，可发生 Dexter 能量转移的体系，只限于单重态和单重态间以及三重态与三重态间进行。Dexter 能量转移机制如图 16.20 所示。

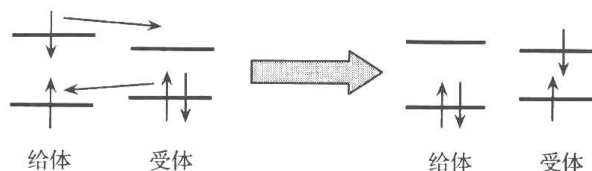


图 16.20　Dexter 能量转移机制图

可以看出激发的能量给体分子将一个处于 LUMO 轨道上的电子转移给能量受体，而受体分子则将一个处于 HOMO 轨道上的电子交换予给体，实现能量转移，从而使受体处于激发态，而给体回到基态。十分显然，要实现这种交换二者间的距离必须十分靠近，一般认为在 10 Å 以内。

这种电子交换的机制要求能量给体与受体间的波函数有所重叠。另外，这种机制应当说它是三重态-三重态能量转移的主要作用机制。其转移速度常数 k_{ET} 可有如下关系：

$$k_{ET} \propto [h/(2\pi)] P^2 J \exp[-2r/L] \qquad (16\text{-}9)$$

式中，r 为给体(D)与受体(A)间的距离；L 和 P 则为两个常数，但它们不易与可测得的实验数值相联系；J 为光谱重叠积分。

一个值得提到的问题是电子交换机制和电子转移过程的异同，迄今为止尚未完全清楚。

16.5　高分子的电致发光器件

高分子电致发光器件是由英国剑桥大学的科学家 Friend 等[2]所发现提出的。他们的论文发表于 1990 的 *Nature* 杂志，题目为 *Light emitting diodes based on conjugated polymers*，1992 年发表的另一篇论文[15]题目是 *Poly (p-phenylene vinylene) light-emitting diodes: Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement*。

最早的高分子电致发光二极管(PLED)用的发光材料是聚苯乙烯撑[poly(phenylene vinylene), PPV] 所发的光为黄绿色的荧光。其结构如下：

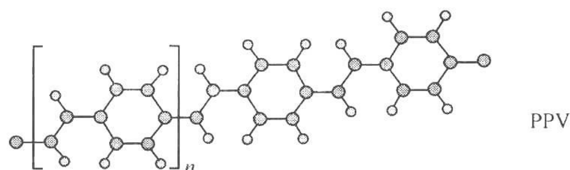


图 16.21　PPV 结构

PLED 同样存在单层结构和带有高分子电子传输层的异质结构等两种[2,15]，如图 16.22 所示。

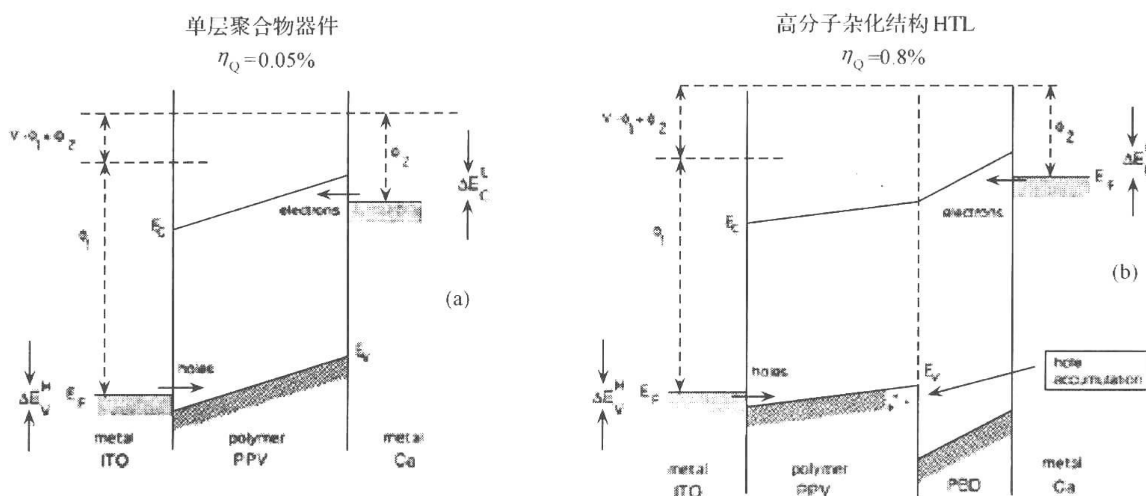


图 16.22　单层和双层(异质结)聚合物 OLED 的能级关系图

可以看出：和小分子的 OLED 一样，PLED 的异质结构也有着比单层结构器件为高的量子产率。如图 16.22 所示，由单一 PPV 层构成的器件其 η_Q 为 0.05%，而具有异质结构的器件(PPV/PBO)其 η_Q 可达 0.8%，充分说明：引入不同的载流子传输层，形成异质结构，对控制载流子的复合部位，防止载流子在电极处的猝灭，从而对提高器件的量子产率有着重要的意义。一般说来，大量的有机半导体多为 p-型半导体材料，因此构成所谓的异质结器件都是引入另一种 n-型的有机半导体(或电子传输层 ETL 材料)，显然，后者的引入将有力的减缓空穴在器件内的迁移，这对防止载流子在电极处的猝灭有着重要意义。图 16.22(b)中所引入的 PBO 材料为聚(对-亚苯基苯并双恶唑)，poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)。是一种电子传输材料，或为 n-型的高分子半导体材料，因此它可以和作为 p-型半导体的 PPV 间构成异质结。

16.6　有关激子的形成和三重态磷光 OLED

上面已讨论过从 OLED 的两个电极分别注入电子和空穴，然后经电子和空穴传输层，使载流子在器件内某一部位处重合而形成激子。有关激子的形成存在有下列几个问题：

(1) 激子是通过何种过程而形成的？

(2) 激子形成的过程对于发光效率的影响?

(3) 为什么激子的自旋具有重要意义?

(4) 能否通过材料设计来改变激子的自旋?

现分别讨论如下:

激子可通过如下两种过程生成。即通过光的激发以及电的激发。所谓光激发就是化合物分子吸收一个光子,使分子激发而处于激发态。如图 16.23 所示。

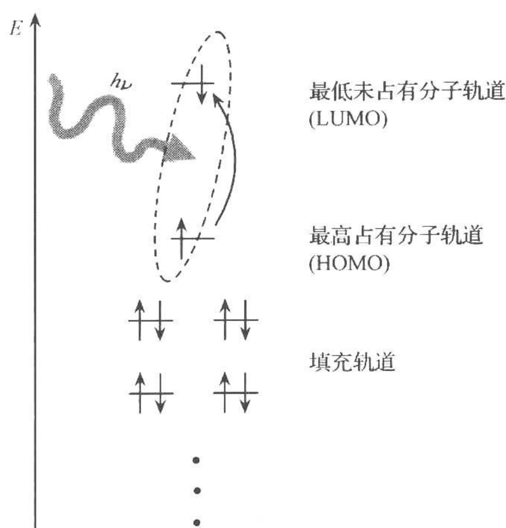


图 16.23 光激发引起电子跃迁和激子(偕生载流子)的生成

即按照分子前线轨道理论,分子在吸收一个光子后,可将其最高占有轨道(HOMO)上的一个电子激发跃迁到分子的最低未占有轨道(LUMO),形成所谓的 Frenkel 激子。这种激子的生成是在生成一个电子载流子的同时,也生成一个空穴载流子,因此两者是偕生(Geminate)的。而另一种激子形成的过程则是电激发的。即通过所谓电子和空穴载流子注入的方式而形成激子的过程。显然,这里的载流子并非偕生的,而是通过载流子注入和迁移,在达到某一特定区域内,实现载流子的重合而形成激子。如图 16.24 所示。

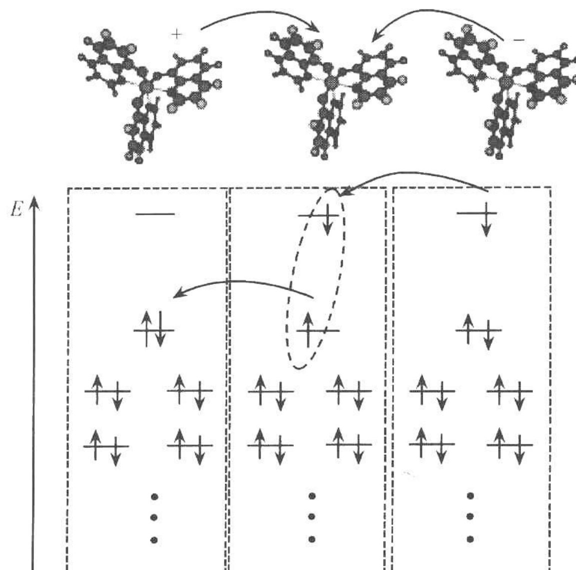


图 16.24 载流子的电极注入、迁移、复合和激子的生成

图 16.24 中可见，电子载流子是从图的右侧电极注入向左迁移，而空穴载流子则从左侧的电极注入向右迁移，当两种载流子在器件内某处相遇复合而形成激子时，于是这种注入的“非偕生”载流子就形成了激子，并能进一步通过不同的衰变过程，或发光或以其他形式衰变回到基态。这里所谓的“偕生”与“非偕生”载流子的生成，用另一种语言来说，即“偕生”的是由光激发而形成的激子，其间电子和空穴是相互关联的，而后者则是以电激发而形成的激子，其电子和空穴间是不相互关联的。于是对于后者，即对于电致发光器件，可出现如下的激子生成情况。即在此条件下，可以出现 4 种可能的状态，如图 16.25 所示。

图 16.25 中可见，其中 3 种为三重态，而仅 1 种为单重态。由于在一般条件下三重激发态的电子跃迁回到基态(单重态)是禁阻的，并且寿命很长，激发态往往可通过不同的非辐射过程而衰变，所以常是不发光的。于是发光的仅为激发的单重态，这就构成如上述的：发光中存在着因自旋而产生的基本限制——单重态激子的形成分数 χ_S，使发光效率仅为注入能量的 25%。

$$\left.\begin{array}{l}\psi=|\uparrow\uparrow\rangle \\ \psi=|\uparrow\downarrow\rangle+|\uparrow\downarrow\rangle \\ \psi=|\downarrow\downarrow\rangle\end{array}\right\} s=1,\ \text{三重态}$$

$$\psi=|\uparrow\downarrow\rangle-|\uparrow\downarrow\rangle \quad s=0,\text{单重态} \longleftarrow \text{荧光}$$

图 16.25　电激发条件下可能出现的 4 种激发状态

但是光化学告诉我们：三重激发态也并非完全不能发光，它所发射的是磷光。在光致发光的过程中，激发单重态可以发射荧光，但也可通过“系间穿越”(intersystem crossing)过程而形成三重态。并在适当条件下，可以观察到三重态的发光——磷光，如图 16.26 所示。

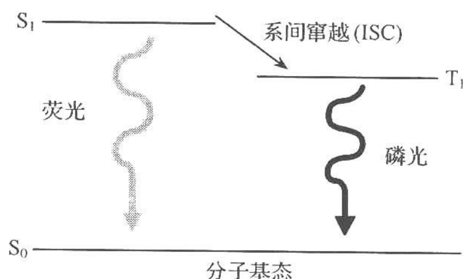


图 16.26　荧光、磷光和系间窜越

由于三重态在电子交换中，存在着空间的不对称性，因此其能量较单重态为低。

一般说来，由于荧光发射是一种允许的过程，因此其衰变速度较快(109 s^{-1})而且效率也高，然而磷光发射则因是一种非允许跃迁的过程，因此速度慢(>1s^{-1})效率也低。于是这就给我们提出了一个问题：即如何能得到更为有效的磷光发射或如何来改变因自旋而引起的发光效率的限制？

要使三重态的辐射衰变(radiation decay)过程从禁阻转变为允许，一个重要的方法是实现三重态和单重态两者的混合，从而使单重态和三重态二者都成为允许进行辐射衰变的状态。这可通过在器件中引入带重金属原子的配合物来加以实现。因为重原子的存在可促进自旋和轨道间的耦合(spin-orbital coupling)，并与重原子的原子序数的 4 次方成正比($\propto Z^4$)，因此就有一系列带有重金属原子的配合物在 OLED 领域内被开发应用。

对于发射磷光的电致发光二极管最早是在 1998 年由美国 Princeton 大学的 Baldo 以及 Forrest 等[4]提出的。他们所用的一个典型配合物是八乙基卟啉铂(PtOEP)，其结构

如下。

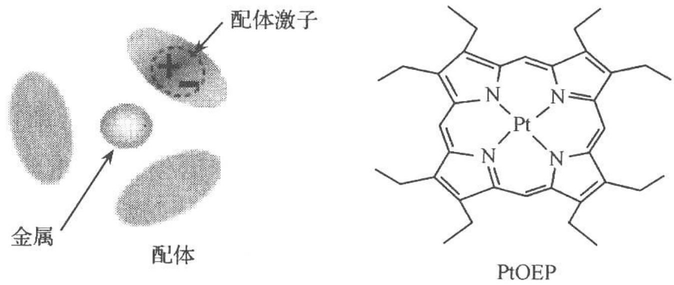


图 16.27　八乙基卟啉铂的结构和配体激子

对 PtOEP 前面已做过某些介绍，这里再适当补充。PtOEP 的磷光发射峰值波长约在 650 nm，其三重态寿命约 130 μs，当它作为客体加入到 AlQ_3 主体中时，外量子产率可达 4%左右。

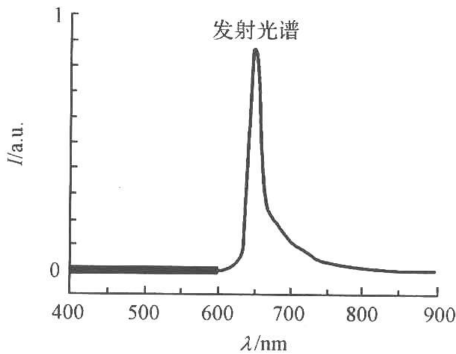


图 16.28　八乙基卟啉铂（PtOEP）的发射光谱

PtOEP 的发射光谱如图 16.28 所示：

图示还表明：PtOEP 的发光系来自配体激子（ligand exciton），即所谓的 LC（ligand center）发光。而这类配合物的缺点正是因其三重态的寿命较长。长寿命的三重态将给激发态的发光带来较大的损失（loss），而损失的多少（如湮没的损失等）应和其寿命的平方成正比。

图 16.29 中列出了加有不同量 PtOEP 的器件工作电流密度与量子产率的关系。

可以看到，随电流密度的增大，器件的量子产率逐步降低。这可解释为在三重态激子的衰变中，存在着 T-T 湮没（T-T annihilation）现象（见图 16.29 中右插图），特别在高电流密度的情况下，三重态激子的浓度增大，使 T-T

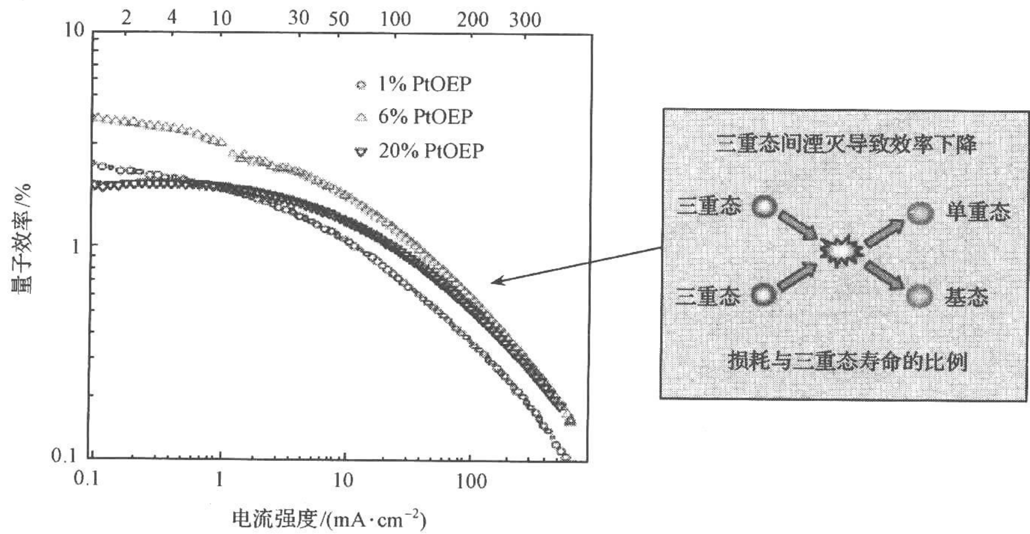


图 16.29　八乙基卟啉铂器件的电流密度和发光量子产率的关系

湮没的机会随之增多，从而导致量子产率的降低。T-T 湮没的反应式如下：



$$T_1 + T_1 \longrightarrow S_1 + S_0 \quad (16\text{-}10)$$

即两个三重态激子 T_1 可经湮没过程而形成一个单重态激子和一个基态分子，可见经湮没后，能量必将大大损失，而导致量子产率的降低。

类似的湮没过程也可出现于高密度的单重态体系之中，即所谓的单重态-单重态的湮没(singlet-singlet annihilation)。在这个过程中，两个低阶的单重激发态 S′可产生出一个高阶的单重激发态，如 S″态等，从而导致能量的耗失。其湮没机制可解释为因单重态间的能量转移，从而有可能形成高阶的激发态和另一个基态。如图 16.30 所示。

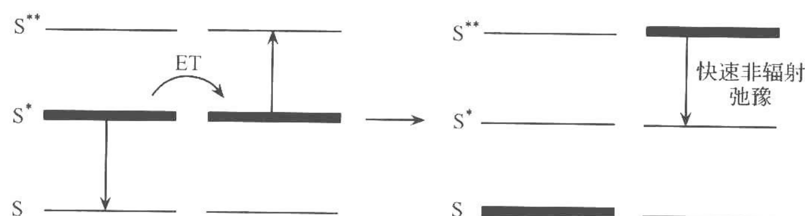


图 16.30　单重态-单重态的湮没过程示意图

除上述的 T-T 湮没和 S-S 的湮没过程可给发光量子产率带来损失外，特别在染料掺杂的器件中，由于染料分子可捕获电荷而形成所谓的极化子(polaron)，如图 16.31 所示，也可发生单重或三重激发态与极化子二者间的湮没过程而耗失能量。

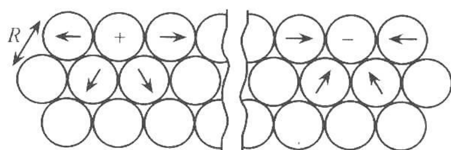


图 16.31

图 16.31 可见：极化子可正可负，即或在 HOMO中建立一个空穴，或是在 LUMO 中得到一个电子。而它们同样可和单重态(或三重态)激子间发生湮没反应，从而引起能量损失。下图中列出的是在 CBP 主体中掺有 $Ir(ppy)_3$ 和 DCM2 染料的器件，在不同电流密度下外部量子效率的变化。如图 16.32 可见：随着电流密度的增大，量子效率逐步下降。说明电流密度增大，造成的激子增多，从而易于导致湮没的发生。

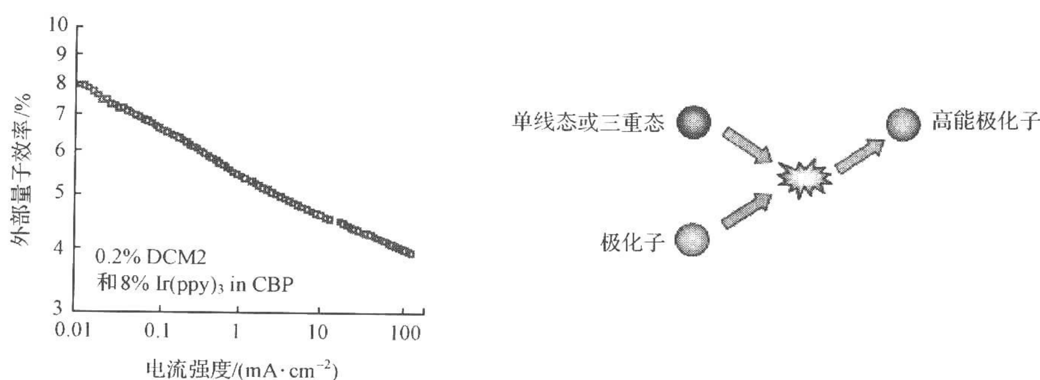


图 16.32　在不同电流密度下，掺有 DCM2 和 $Ir(ppy)_3$ 器件的量子效率

要指出的是，上面讨论的种种猝灭过程，特别是会对需用大电流密度的电泵激光器的研制造成巨大的困难。

在上面讨论中，一个曾经提到但尚需进一步强调的是三重态激子和极化子等的寿命

问题。实验表明:这些瞬态物种的寿命越长,则易于导致发光的猝灭或湮没,从而使能量得到损失。这是值得加以严重注意的。为了克服上述能耗,人们特别注意对三重激发态寿命的改进,为了降低三重激发态的寿命,以减少 T-T 湮没,人们注意利用金属配合物[最先使用的是三(2-苯基吡啶)铱,$Ir(ppy)_3$] 激发态中的 MLCT 发光跃迁(图 16.33)。这一配合物具有较宽的绿色发光(其发光峰值波长在 515 nm 处),而磷光寿命则约为 1μs (PtOEP的三重态寿命约为 100 μs),明显地优于由 PtOEP 所构成的器件。

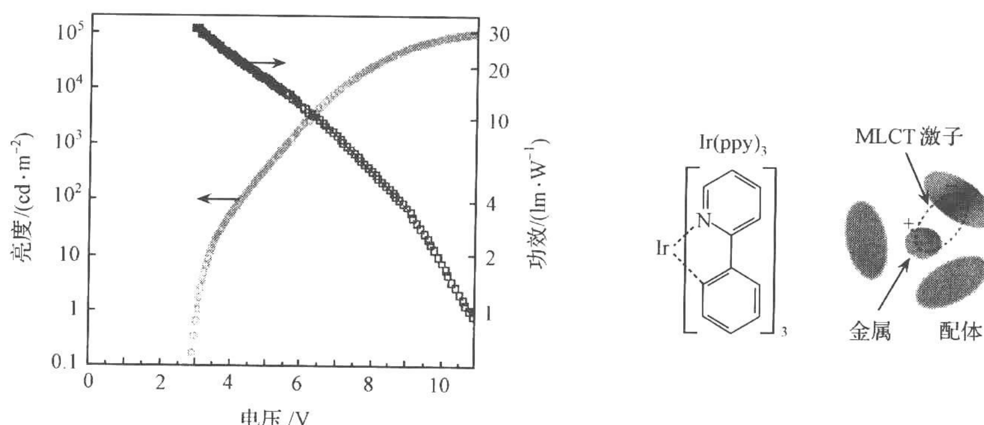


图 16.33 加有 $Ir(ppy)_3$ 配合物器件的电压与发光及功率效率的关系

因此,可以认为存在着两类不同的含重金属原子的配合物,它们的发光分别来自不同的跃迁,即来自配体为中心的 LC 发光跃迁,以及以金属(M)-配体(L)间的电荷转移发光跃迁(MLCT)。为了要改善器件的发光行为和尽量减小体系中的 T-T 湮没,增大发光分子内的 MLCT 发光成分是一条重要的途径。

在讨论了有关器件引入重金属原子配合物,来促进自旋/轨道的耦合(spin-orbital coupling),从而变三重态的辐射衰变(radiation decay)由禁阻为允许,可大大地改善器件的发光效率。在这一基础上,另一个值得考虑的重要问题也被提了出来,这就是在此条件下,三重态和单重态间是否也能发生能量转移(图 16.34)? 这是一个颇有现实意义的问题。

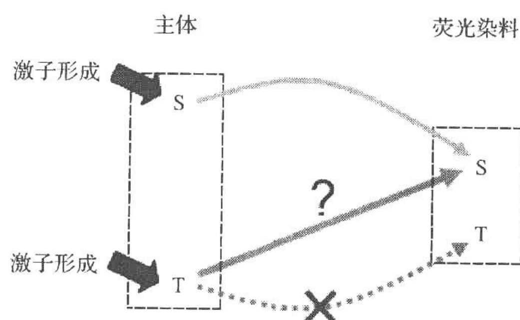


图 16.34 三重态和单重态间的能量转移过程能否发生

因为在实际上,我们已有许多可用的荧光染料或荧光发光化合物。因此,如器件主体中的三重激发态能实现向单重态荧光染料发生能量转移,并发射荧光,将是一件十分有意义的事情。

这一设想在下列体系中,由 Baldo 等[16]予以实现。在下图中可以看出:主体化合物 CBP 在电激发下可形成单重态激子和三重态激子,它们可分别将能量转移给磷光体 $Ir(ppy)_3$的单重态或三重态,形成激子,另外单重态磷光体也可经系间穿越过程而变为三重态磷光体。现在的问题是,三重态磷光体能否将能量转移给荧光染料分子 DCM2,而发射出 DCM2 的荧光。事实上这一过程是可以实现的(图 16.35)。

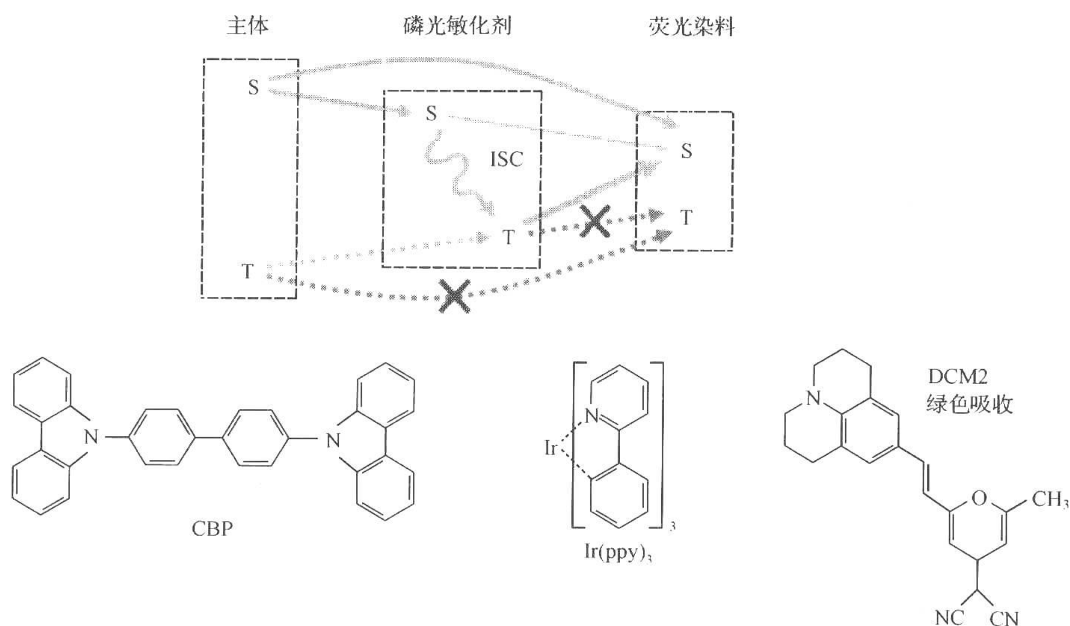


图 16.35　三重态磷光体将能量转移给荧光染料 DCM2

图 16.36 中列出的是两种不同组成 OLED 的发光衰变曲线，一是在主体中加有 DCM2 和 $Ir(ppy)_3$ 的体系(发射红光)，而另一个则为仅加 $Ir(ppy)_3$ 的体系(发射绿光)。可以看出二者有着基本相同的发光衰变过程，即两个体系在被激发后，都有长达近 1000 ns 的衰变时间。我们知道 DCM2 的衰变寿命仅为 5 ns，为什么当它和 $Ir(ppy)_3$ 共同存在时，其寿命有如此大的增长。几乎达到了与 $Ir(ppy)_3$ 寿命相同的水平。这里唯一的解释就是有着长寿命的 $Ir(ppy)_3$ 三重激发态可逐步地将能量转移给 DCM2 使之激发而发光。逐步的转移引起逐步的发光，最终就表现出 DCM2 有着和 $Ir(ppy)_3$ 同步的寿命范围。

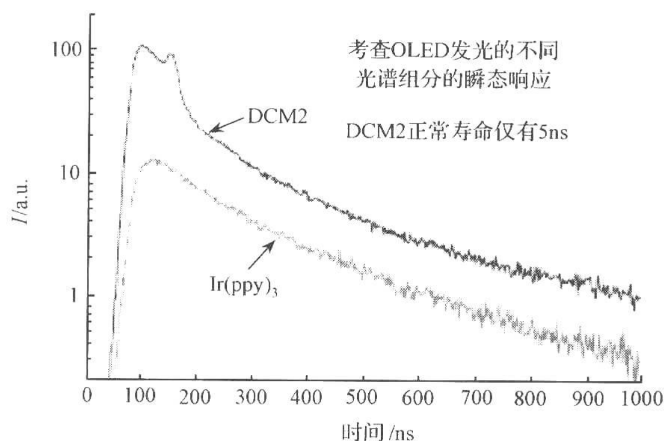


图 16.36　两种不同组成 OLED 的发光衰变曲线

一为加有 DCM2/$Ir(ppy)_3$ 的体系(发射红光)，而另一个为仅加 $Ir(ppy)_3$ 的体系

可以认为这是一个磷光体敏化发射荧光的过程。即在有重原子存在的条件下，因强烈的旋/轨耦合，使三重态能量给体的弛豫过程(回到单重态的基态)可以实现，则三重态-单重态间的 Forster 能量转移，也应是允许的。这一看法曾于 1959 年为 Forster[17] 所预

示，以后，于 1963 年还被 Emolaev 与 Sveshnnikova[18] 等，在 77K 或 90K 的刚性介质中，研究以三苯胺为能量给体、橘红(chrysoidine)为受体，其间的作用长度为 52 Å 时的结果所证实。对这一结果，还可进一步地说明如下：在图 16.37 中示出的是，以 CBP 为主体，分别于其中加有 DCM2/Ir(ppy)$_3$ 两种化合物，或仅加有 DCM2 一种的两个体系，对它们于不同电流密度下的器件外量子产率比较。可以看到：两者间的量子产率相差约 4 倍多，充分说明在加有 Ir(ppy)$_3$ 的体系内，三重态能量的充分利用，以及作为特殊敏化剂的功能，在提高量子产率上起到重要作用。

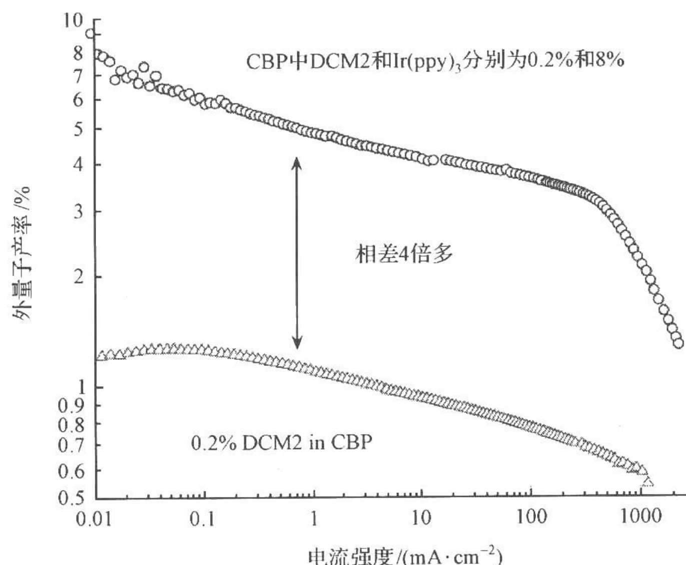


图 16.37　对加有或不加 Ir(ppy)$_3$ 两种体系在不同电流密度下外量子产率的比较

16.7　蓝色三重态发光化合物的研究及吸热的能量转移

通过某种简单的方法来得到三重态的全色发光器件是发展磷光 OLED 中的一个重要思路。例如，通过能量转移过程，将高能激发态(发射蓝光)的能量，转移给较低能量的化合物分子(发出绿光)，或转移到更低能量的分子(发出红光)，这就允许采用一种简便的方法，实现全色器件对三元色的要求。要使能量转移过程能顺利完成，首先要求这一过程是放热的(exothermic process)，亦即能量转移过程应自发进行。而要实现此，则必须在器件内有一能量较高的三重态主体，这就可方便地经放热过程，将能量转移给主体内低能量的客体发光材料。但往往这种高能量的主体材料不很易于得到，于是就有所谓的吸热能量转移途径出现，帮助实现这一目标。图 16.37 中列出的是两类不同的能量转移过程——放热的和吸热的过程。

图 16.38 中左上附图所列的例子是在 CBP 主体内引入 Ir(ppy)$_3$ 体系的能级关系。由于 CBP 的能级要高于 Ir(ppy)$_3$，因此这是一放热过程，是热力学允许的($\Delta G<0$)。但要使这一过程顺利发生，尚需满足动力学的要求，即从 CBP 将能量转移到 Ir(ppy)$_3$ 的速度常数 K_F，要大于 CBP 激发态本身的衰变速度常数 K_G，即 $K_F \gg K_G$，另外尚需满足 $K_H \gg K_R$，即 Ir(ppy)$_3$ 的辐射衰变速度常数要大于 Ir(ppy)$_3$ 逆向返回 CBP 的速度常数 K_R。

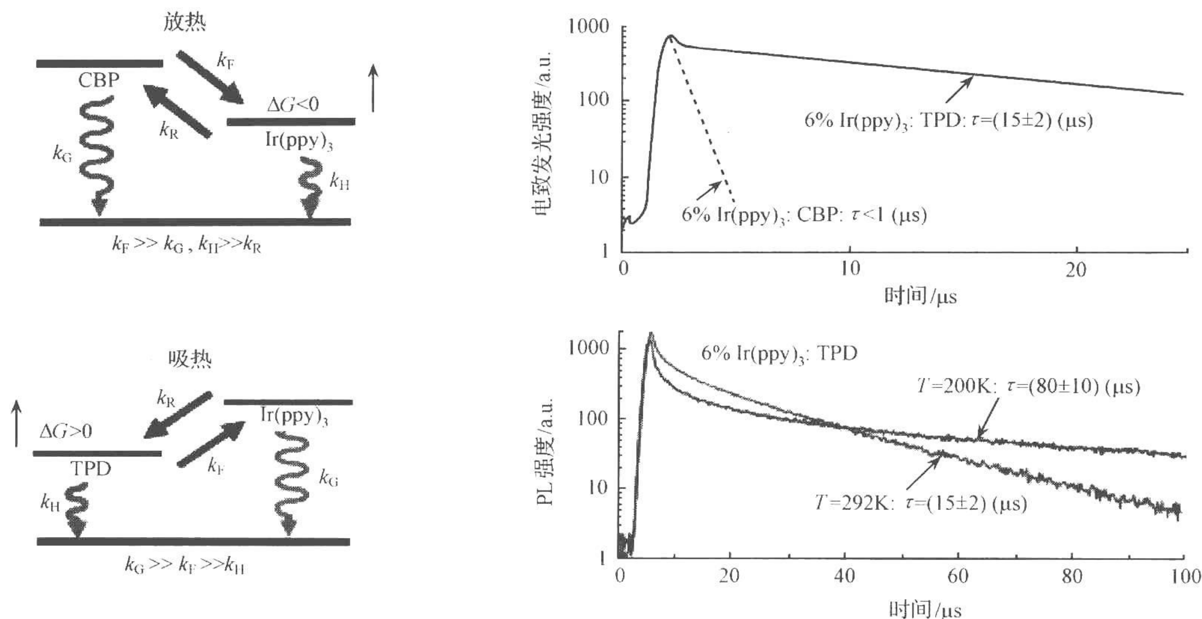


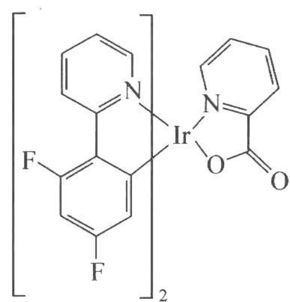
图 16.38　两类不同的能量转移过程——放热的和吸热的过程

一般说来，这一要求是可以得到满足的。另一种能量转移过程是吸热的转移过程，如图 16.38左下附图所列的例子。由于在 EL 器件中，TPD 是一种常用的空穴传输材料，它可作为主体材料，并可在其中掺加如 Ir(ppy)$_3$ 等磷光发射物质。在实际工作中可以观察到其间也发生了能量转移，但根据 TPD 和 Ir(ppy)$_3$ 的能级高度，即 Ir(ppy)$_3$ 的能级要高于 TPD 的，显然这种转移应看做是吸热(endothermic)的能量转移过程。满足这种转移的条件，除了应有外部的热量提供外，尚需满足下列的动力学条件：

$$K_G \gg K_F \gg K_H \tag{16-11}$$

即要求接受能量的客体分子被激发后应具有较快的衰变速度常数 K_G，甚至还要求 K_G 应甚大于主体分子的衰变速度常数 K_H，以保证在吸热条件下引入的能量能充分地得以转移。图 16.38 的右上侧为 Ir(ppy)$_3$ 分别在 TPD 和 CBP 中电激发的发光衰变动力学作图，可以看出：在 CBP 主体中，由于是放热的能量转移，因此转移速度甚快，使Ir(ppy)$_3$ 的寿命基本保持其固有的寿命，即在 1μs 附近。相反，如它处于 TPD 中，则可看出其寿命可延至 15～17 μs，表明其间的能量转移速度甚慢，显然这是与不同的转移机制有关。在图 16.38 右下侧的图中列出的是：在 TPD 主体中加有 Ir(ppy)$_3$ 的体系在不同温度下的光致发光衰变动力学作图。可以看出：在温度为 292K 时的开始发光强度，要稍高于在 200K 时的开始发光强度。表明在温度较高时有较多的能量被转移到 Ir(ppy)$_3$ 客体，但在较高温度下因分子运动的剧烈，因此其衰变速度远较低温下的快，在高温 292K 时的 τ 值(寿命)为(15±2) μs，而在 200 K 时的 τ 值为(80±10) μs。所以可以看出：这种吸热的能量转移过程，或“上山”的能量转移过程，确是存在的，并在 OLED 的能量转移过程中起到重要的作用。

为通过能量转移而得到不同色调的发光器件，在主体材料中引入高能的三重激发态或所谓的蓝色磷光体是至为重要的。因此，一种新型发射蓝光的金属配合物——FIrpic 得到发展。其发光峰值波长为 470 nm，三重态寿命为 10 μs，结构如下：



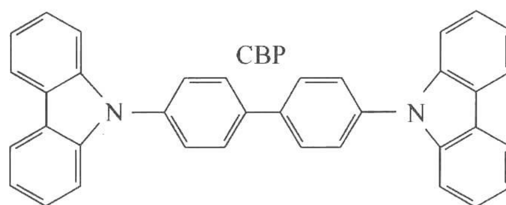


图 16.39 列出了几种以不同配体络合的铱金属配合物的色纯度(还附有 PtOEP)比较,可以看出 FIrpic 配合物作为能量转移敏化剂的重要性。

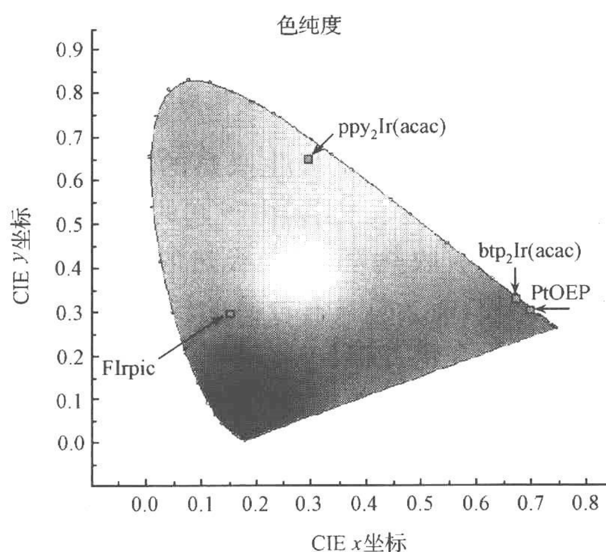
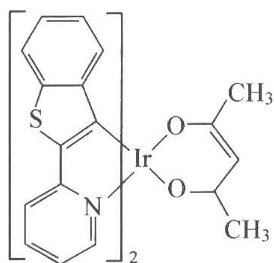
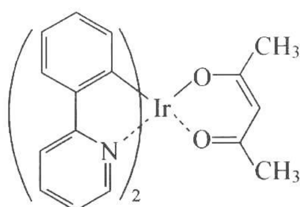
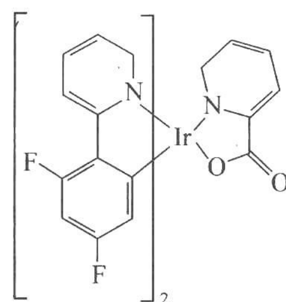


图 16.39 几种不同铱金属配合物的色纯度比较(附 PtOEP)

图中列出的几种配合物的结构如下:







它们同是 Ir 配合物,但发光色调存在甚大的差异,显然,其中处于蓝色区域的 FIrpic 有着最高的能量,因此 FIrpic 受到如此广泛的重视,也就不难理解了。

图 16.40 中列出的是 FIrpic 和 CBP 的磷光光谱。可以看出:FIrpic 的发射波长处于比 CBP 磷光发射为短的波长处,因此其间如发生的是:常规放热的能量转移,则 FIrpic 将不可能从 CBP 获取能量。而如要从掺杂的主/客体中得到短波长的 FIrpic 蓝色发光,则

其间发生的就应是吸热的能量转移过程。如图 16.40 所示：

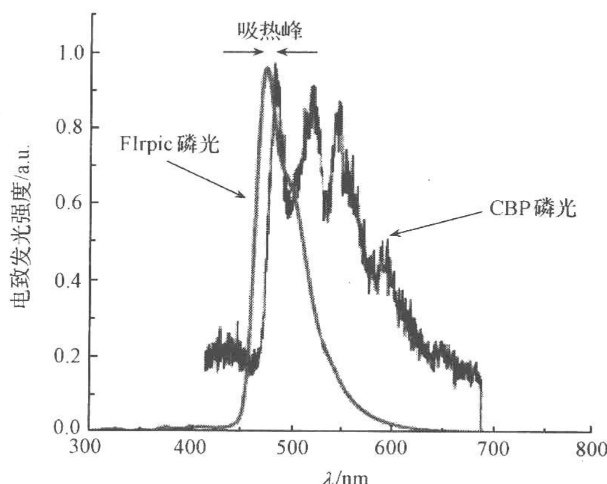
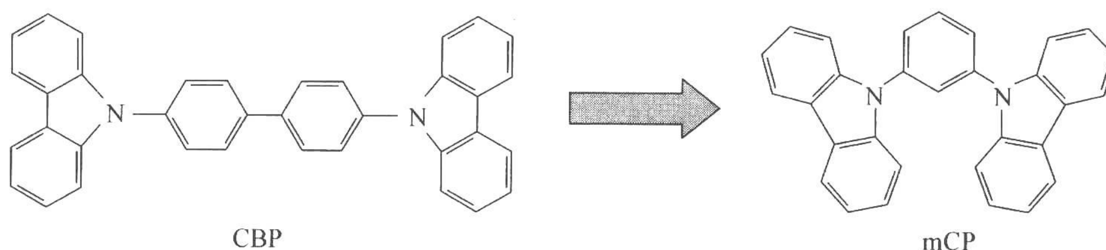


图 16.40 FIrpic 和 CBP 的磷光光谱

还应指出的是，这一体系所以能方便的发生吸热的能量转移，是和主体 CBP 三重激发态的衰变过程为“不允许”的跃迁有关。正是由于它的“不允许”，因而有着较长的寿命，于是它就具有足够的时间从外部吸收热量，实现吸热的能量转移。一般说来，放热过程的能量转移和吸热过程的相比较，前者总具有较高的转移效率和速度，因此人们总是不断地寻求具有高能激发态的主体化合物，以利于将能量方便地通过放热过程，转移给客体发光化合物。

从化合物的结构和性能关系，特别是对有关激发态的结构和能量关系的了解，将 CBP 的化学结构作适当的改变，可以得到新的高能三重态主体化合物，如下图所示：



可以看出：将 *N*,*N*-二咔唑-4,4-联苯(CBP)改为 *N*,*N*-二咔唑-2,6-苯(mCP)，其 PL 光谱的峰值波长将移向短波(图 16.41)。这是因 mCP 分子和 CBP 相比其平面性变差，从而导致主体结构发生扭曲有关。如果说以 CBP 为主体化合物要将能量转移给 FIrpic，就必须通过吸热的能量转移过程，相反，以 mCP 为主体化合物时，就可以放热过程来实现能量转移。图 16.41 中列出的是 CBP、mCP 和 FIrpic 三者的发光光谱。

可以清楚地看到：mCP 的发光峰处于光谱的最蓝端(b)，由于它具有较高的能量，因此它可通过放热过程将能量转移给 FIrpic(a)，而 CBP 的峰值波长则处于光谱的最红端(c)，因此要将 CBP 的能量转移给 FIrpic，就必须通过吸热的能量转移才能实现。

此外，在图 16.42 中还可看到：当主体化合物 CBP 被 mCP 代替后，体系的发光量子产率以及功率效率都有所提高。充分说明放热的能量转移过程，确比吸热的能量转移过程有着较大的优越性。

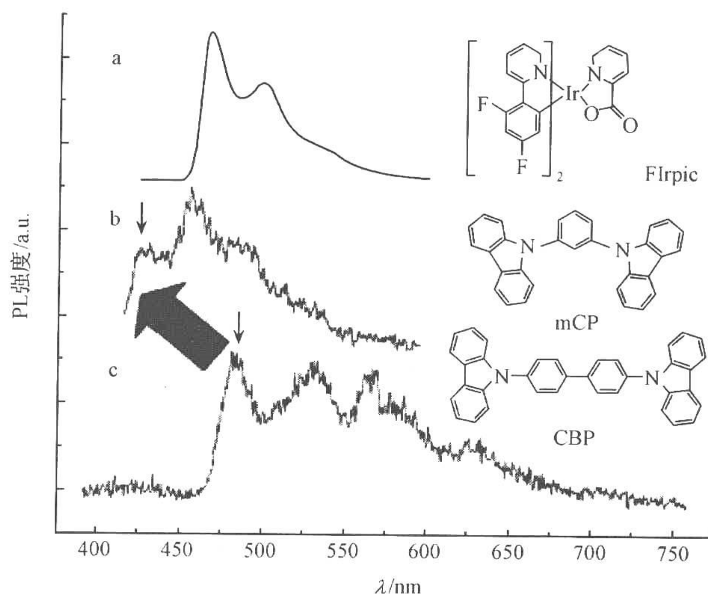


图 16.41　CBP、mCP 和 FIrpic 三者的发光光谱比较

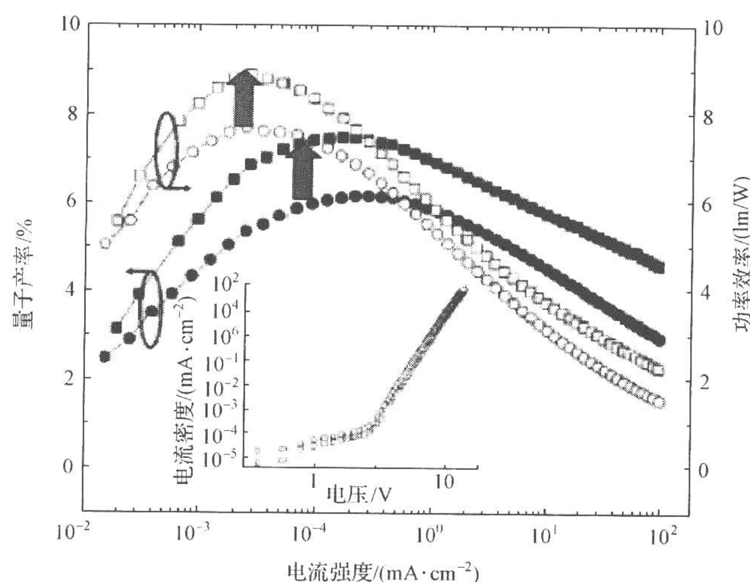


图 16.42　以 CBP(下线)和 mCP(上线)为主体化合物器件的电流密度与电致发光量子产率等的关系

在 Holmes 等[19]工作中给出的另一结果是,有关吸热和放热体系在不同环境温度下发光强度的比较。从图 16.43 可以看出:对于吸热体系,当温度在 100 K 以下时,发光强度甚低,然而其发光强度可随温度的上升而逐步增大,最后甚至可超过放热体系。而对于放热的能量转移体系,则它在上述低温的条件下仍具有较强的光致发光,并且在整个温度范围内,体系发光强度的变化比较平稳,不易受外界温度变化的影响。

在图 16.43 的插图内,列出的是体系在不同温度下的发光衰变曲线。可以看出:在 10 K 的温度下,体系 mCP/FIrpic 和纯的 FIrpic 体系的衰变历程都很长(约在 100μs 附近),然而当温度为 100～300 K 时,体系的衰变速度都大大加快。特别是主/客体系(即 mCP/FIrpic)由于存在着能量迁移过程,因而衰变就显得格外突出。

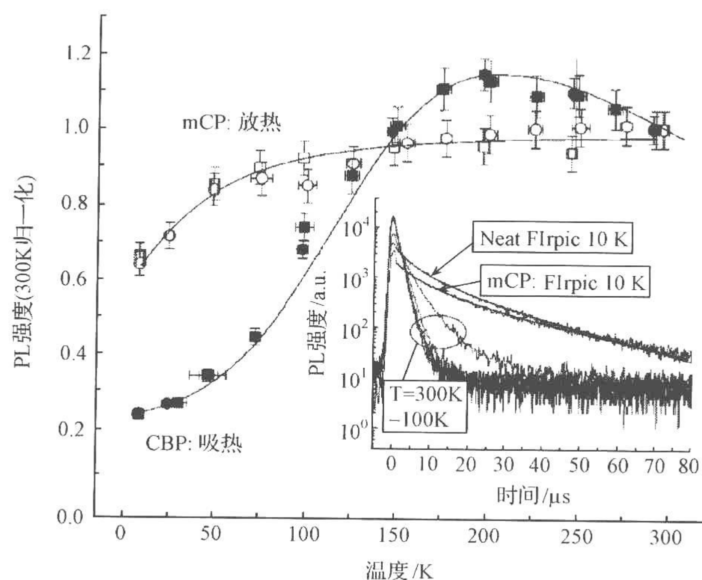


图 16.43 吸热和放热体系在不同环境温度下发光强度的变化状况

近年来还发展出一种所谓"超宽能隙"(ultra wide energy gap host, UGH)的主体—— 一类含硅的化合物,如图 16.44 所示。它们作为主体化合物不是以能量转移的方式来实现发光物种的激发,而是通过对载流子捕获的方式,来实现对后者的激发。

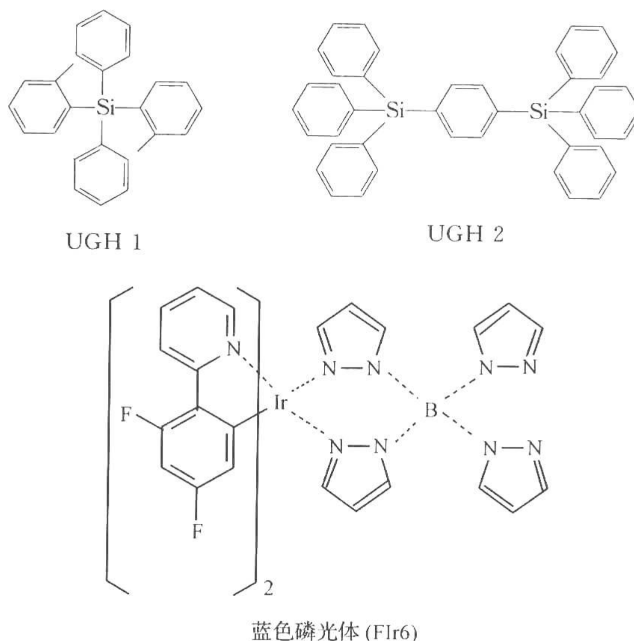


图 16.44 几种不同"超宽能隙"主体化合物和一种蓝色磷光体的结构

图 16.45 中列出了上列 UGH 化合物和配合物 FIr6 的发光和吸收(图中虚线)光谱。可以看出:前者的吸收和发光光谱有着良好的对映关系,但只有较小的 Stokes 位移,而具有蓝色发光的 Ir 配合物 FIr6、则有较大的 Stokes 位移。从图 16.45 列出的 OLED 不同组分的 HOMO/LUMO 能级关系中,可以看出:FIr6 的 HOMO、LUMO 正好处于主体材料 UGH2 的 HOMO 与 LUMO 之间。即 FIr6 恰恰处于后者之中,构成了一个所谓的能量陷阱。

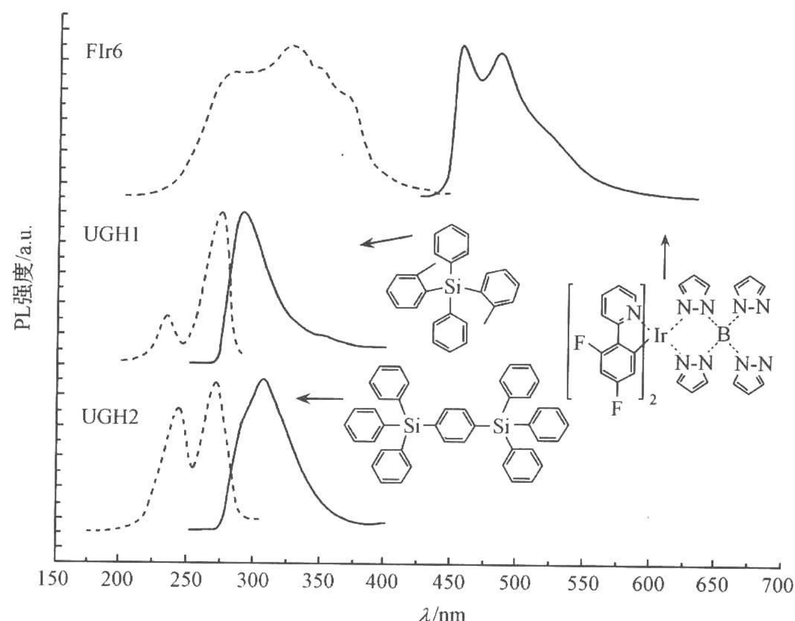


图 16.45　上列 UGH 化合物和 FIr6 的发光和吸收(图中虚线)光谱

图 16.46 中除列出了该 OLED 器件中不同组分的 HOMO/LUMO 能级关系外，还可看到在 UGH2 主体中加有不同比例 FIr6 器件的电压与电流密度的关系曲线。可以看出：随着 FIr6 含量的增大，出现电流密度上升的起始电压、逐步降低。这说明器件中所用的确是所谓惰性的主体，因为当主体中无 FIr6 存在时，它要求在较高的电压下，方能出现电流的通过。

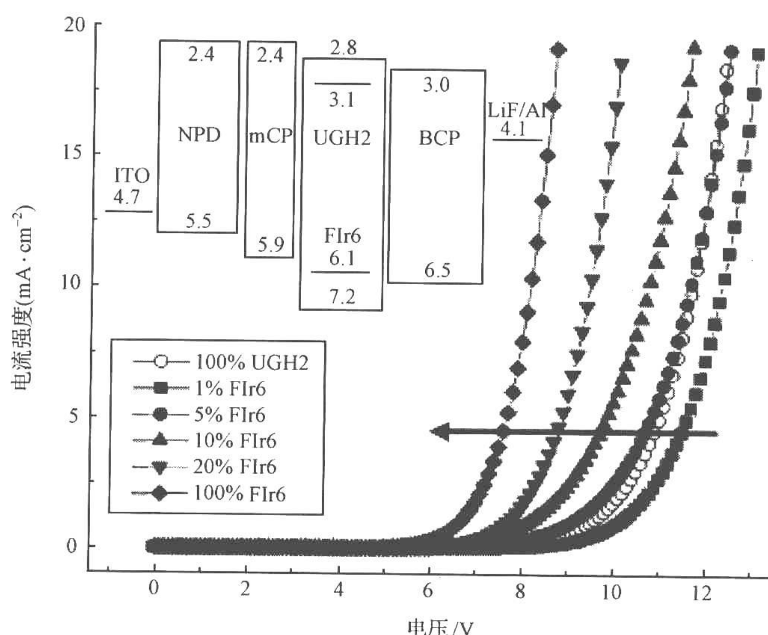


图 16.46　在 UGH2 主体中加有不同数量 FIr6 器件的电压与电流密度关系曲线

以 UGH2 为主体，而以 FIr6 为蓝色发光磷光体的一种优化体系的电流密度/发光量子产率以及电流密度/器件功率效率的关系如图 16.47 所示。

图 16.47 通过对加与未加 FIr6 化合物、UGH2 体系电致发光的量子产率和功率效率

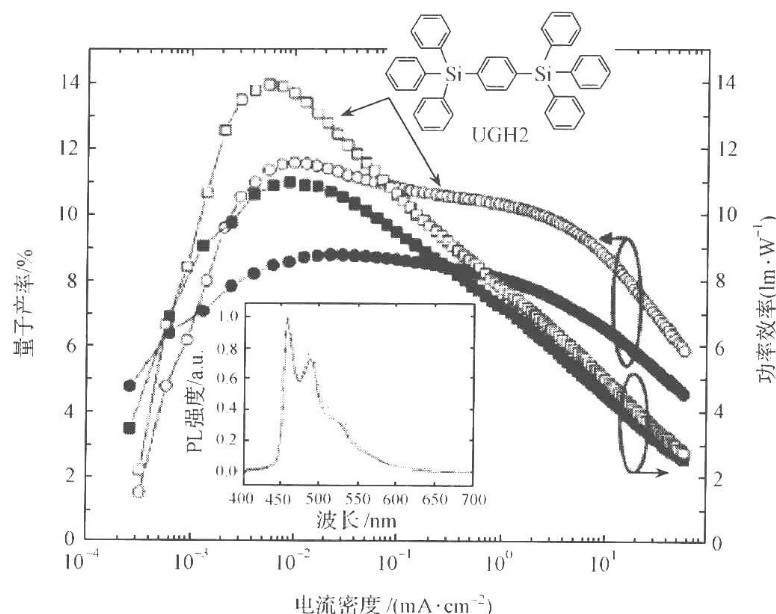
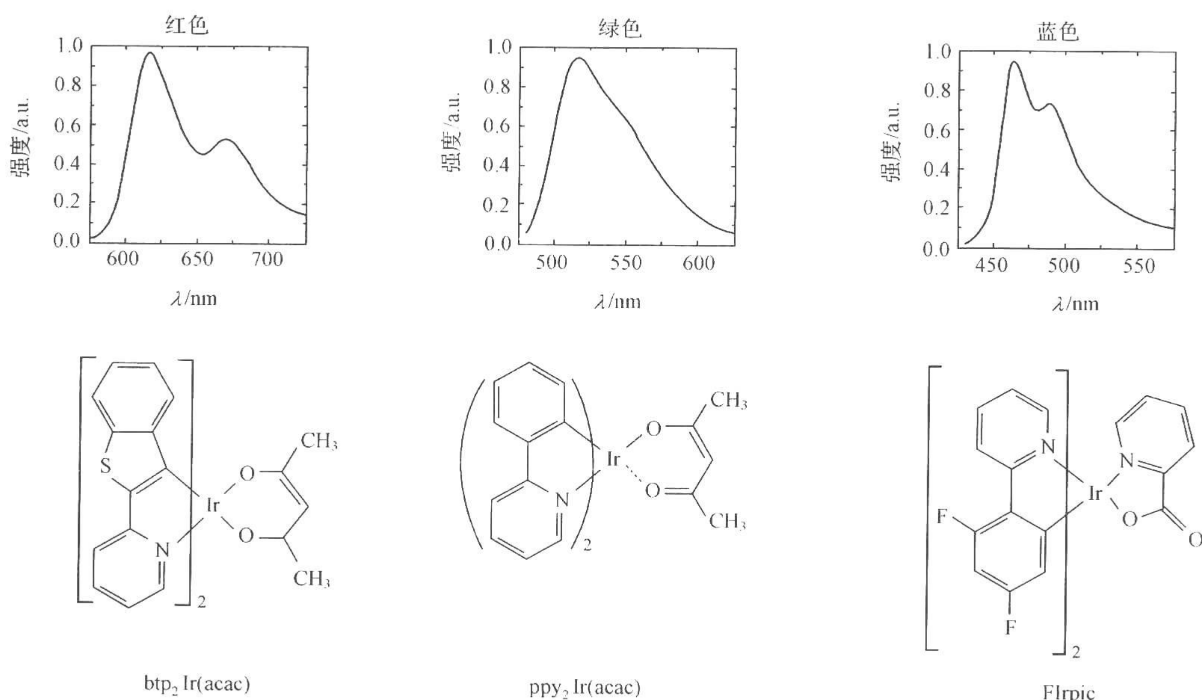


图 16.47　在以 UGH2 为主体，以 FIr6 为蓝色客体器件的电流密度与发光量子产率及器件功率效率的关系

的比较，可以看到：通过这种能捕获电荷、陷阱式的主/客体发光体系，在能量利用上的损失不大，可认为是一种值得应用的方法。应当说这是一种获得深度蓝光的好方法，通过它可将能量转移给长波长（绿光和红光）的发光化合物，构成全色的发光体系。这一工作是由 Thompson 等[20]完成的。

上面提到有关金属铱与不同配体化合物所构成的配合物，会因配体结构的不同而发射出不同波长的光。包括红、绿、蓝等。这些化合物的结构及其构成器件的电流密度与量子产率以及功率效率的关系列于图 16.48。



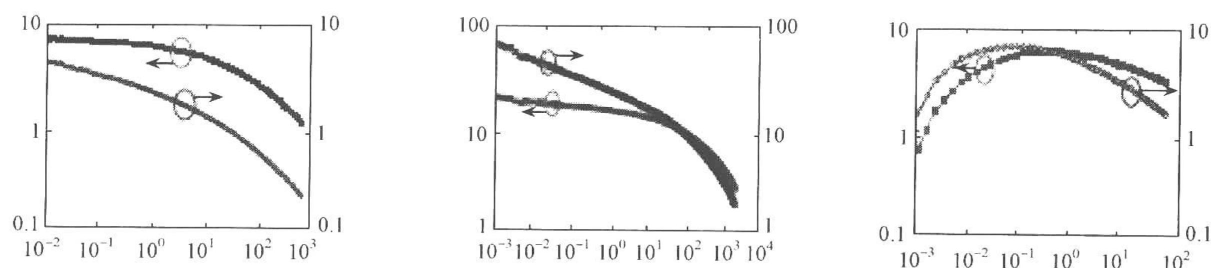


图 16.48　不同铱金属配合物的结构、发射光谱和在不同电流密度下的量子产率

16.8　有关提高器件量子产率的进一步讨论

Eastman Kodak 的 Tang 等[21]于 2004 年提出的所谓“前后式”的 OLED 器件结构(Tandem OLED)，如图 16.49 所示。文章题目为 *High-efficiency tandem organic light-emitting diodes*。

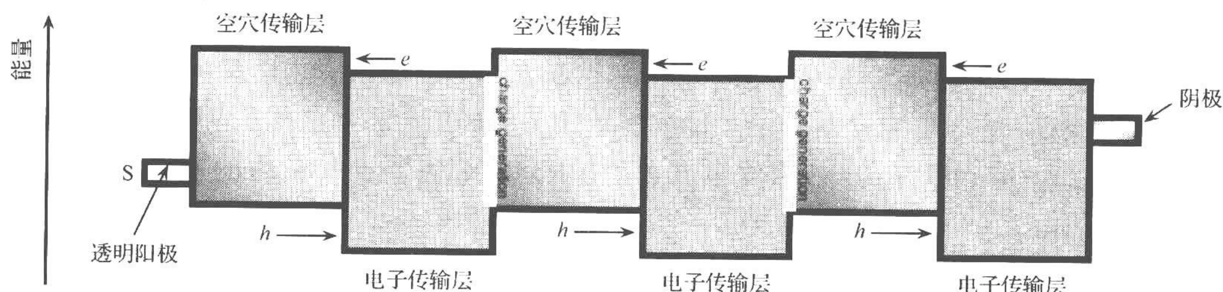


图 16.49　“前后式”的 OLED 器件结构图

这是一种将几个单一的 OLED 元件以串联方式联结而成的器件。显然，如要保持器件原有的某种电流密度，则它所要求的工作电压将有所提高。因此，有人认为这是以提高电压来实现高量子产率间的一种“交易”。

这种多层结构的器件，其电致发光的量度上和堆叠的器件数目间有着良好的线性关系。如图 16.50 所示。

从图 16.50 中可以看到：当由 CBP/Ir$(PPy)_2$ 所构成不同堆积层数器件的电流密度保持 1.0 mA·cm^{-2}时，它们的发光强度呈现出相类似的比例关系，即二层器件的发光强度为一层器件的两倍，而三层的则为一层的三倍。同样，在图 16.50(b)中，它们的发光效率也有着类似的关系。显然，对于不同器件要保持上述的电流密度，则所用的工作电压也各不相同的。

这种器件的优点是，可以在较低的电流密度下得到高的亮度(brightness)，它仅有较低的双分子猝灭损失，因此有良好的可靠性(reliability)。

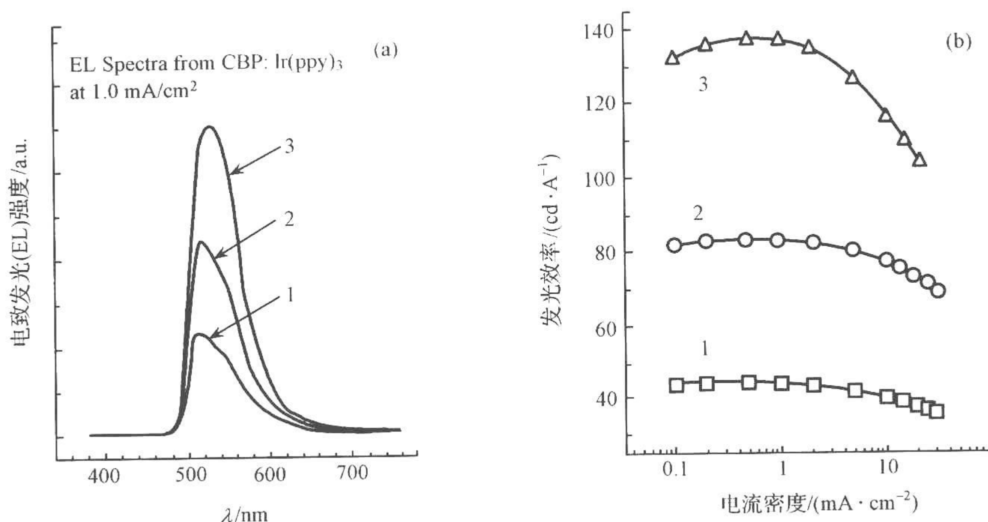


图 16.50　多层“前后式”OLED 器件的发光光谱和发光效率

16.9　有关器件的输出耦合问题

在 OLED 中，从电极注入的载流子经过载流子的迁移而在器件内某处发生重合而形成激子。激子存在两种不同的衰变过程——辐射衰变和非辐射衰变。辐射衰变可有两种不同模式，即辐射模式和波导模式，而非辐射衰变则可有多种不同的模式，如：内转换(IC)和系间穿越（ISC)，表面等离子共振(SPR)以及在金属电极内的吸收损失等，如图 16.51所示。

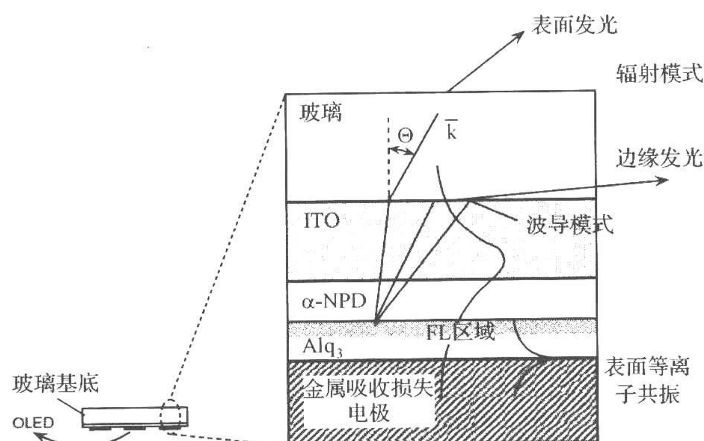


图 16.51　OLED 器件发光的可能模式和损耗

图 16.51 的中间绿色部分为器件内的电致发光区，它可通过表面发光，边缘发光以及波导等辐射模式(radiation mode)使所得的光发射外出。此外，也可经如等离子共振(plasmon)以及金属吸收损失(见图中的斜纹部分)等过程而耗失能量。

可见器件的组合和光学设计也是提高 OLED 效率的一个重要的方面。

由于该问题所涉专业过于专门，本书不拟对此作较多的讨论(可参看文献[22]：Bulovic et al.，Phys. Rev. B，1998，58：3730)。

16.10 载流子的注入——决定器件功率效率的重要因素

16.10.1 电极与有机层的接触及载流子的注入

对在金属/有机层界面所生成势垒高度的基本认识，具有重要的科学意义和工艺价值，特别是近年来迅速发展起来的有机电子器件，都存在载流子的注入问题。因此，对于这一问题的深入了解将大有利于对器件的设计和运作。

最早的对金属/有机物界面电子结构的认识是按 Schottky-Mott 的模型来考虑的。图 16.51 中列出的是典型 OLED 器件内各组分薄层间的能级关系。为使注入的载流子能顺利地通过传输层，且能在器件内的某确定部位形成激子，就要求满足两个基本条件：一是各层间不应有较大的势垒，从而妨碍载流子的通过；二是因不同载流子的迁移速率并不相同，为保证载流子在规定层次的顺利耦合，适当地调节层的厚度或引入阻挡层等是常用的手段。

在图 16.52 中列出的各层能级的大小，似可说明：从阴极 Mg：Ag 注入的电子沿着 LUMO 而顺利地向左移动。而由阳极 ITO 注入的空穴（沿着 HOMO）也能顺利地自左向右迁移。但是各层间[包括金属/有机物（M/O）和有机物/有机物（O/O）]的真正的势垒大小，并不清楚。

在图 16.52 列出的各层次间的接触中，一个特别值得注意的问题是金属电极和有机半导体薄层的接触，以及载流子的注入。一般说来，具有低功函数的金属材料常被用作为阴极，而具高功函数的金属，则用作为阳极。如图 16.53 所示。

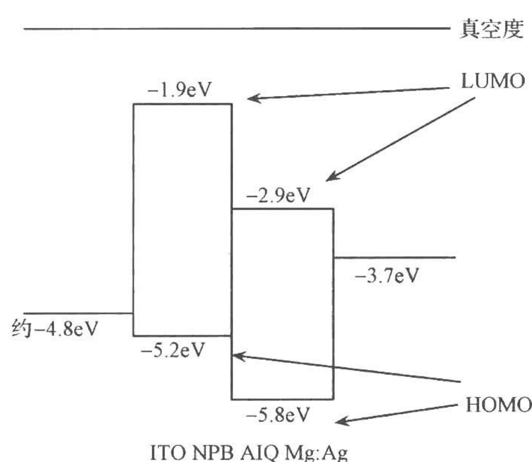


图 16.52 典型 OLED 器件不同组分的能级关系图

按照 Schottky-Mott 模型，金属和有机半导体间不存在着界面的相互作用，在相同真空能级的排列下，电子和空穴的势垒高度（φ_e 和 φ_h）可以通过组成界面各孤离组分的性质来加以预测。因此，其间的势垒 φ_h 或 φ_e 可简单地按不同材料（金属和有机材料）的体相参数（bulk parameter）加以估计，即可按金属的功函数 Φ_M 和有机材料的离子化电位（IP）或电子亲和能（E_A）之差加以计算。如图 16.54 所示。

因此，金属表面和有机物间的势垒高度应为

$$\varphi_h = \mathrm{IP} - \varphi_M$$

和

$$\varphi_e = \varphi_M - E_A \tag{16-12}$$

于是可以看出：对在同一有机材料的情况下，载流子注入所需克服的势垒高度，应和金属电极材料的功函数 φ_M 呈线性关系。但遗憾的是事实并非如此，即按金属功函数算

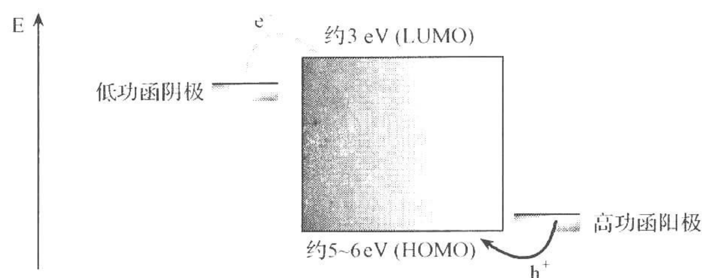


图 16.53　对 OLED 电极材料的功函数要求

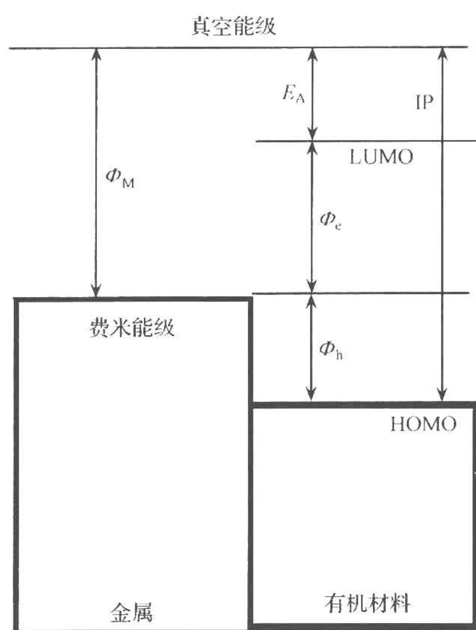


图 16.54　按照 Schottky-Mott 理论提出的电极/有机层界面势垒的模型

出的势垒值并非都与上述关系相符[23,24]。这表明 Schottky-Mott 的模型存在缺陷。但长期来由于缺乏其他可用的方法,因此这一方法仍得到广泛应用。

由于有机层在金属表面的沉积,明显地导致 Schottky-Mott 模型的失效,因此人们提出了存在所谓界面偶极(Δ)的看法[24,25]。偶极的来源有多种不同的说法,如电荷转移、化学键、有机物能隙中的界面态以及吸附分子对金属表面溢出的电子"尾巴"的压迫等,不一而足。而在所有的种种原因中,有人认为电荷转移应为其主要原因。但也有持相反意见的,提出所谓"pillow effect",即认为在界面上并不存在偶极,而界面上电子结构的变动是因真空能级布置状况的变化所致。在界面上真空能级发生位移,应是金属的重要特征,它的出现可归因于吸附分子的 Pauli 排斥,进而引起对金属电子尾巴的压缩,于是可引起金属功函数的降低。

在结合上述两种看法的基础上,即在金属/有机物的界面上因存在偶极 Δ(dipole),以及对过去不同材料具有相同真空能级观点的修正。于是可以对电极向有机层注入空穴或电子的势垒高度计算,作适当的改进。

如式:

$$\varphi_h = IP - \varphi_M + \Delta$$

以及

$$\varphi_e = \varphi_M - E_A - \Delta \qquad (16\text{-}13)$$

其模型如图 16.55 所示。

在金属和有机物界面产生偶极的原因,可认为主要是由于两者间的电荷转移[24]以及因金属表面溢出电子的尾部受到吸附分子的压缩所致[26]。而正是由于这种偶极的存在,它改变了费米能级和有机分子 HOMO、LUMO 的相对位置,从而引起电子与空穴的注入势垒有所变更。从图 16.55 右侧的附图中,可以看出:由于界面偶极的存在,它改善了载流子从电极向有机物的注入。

有关偶极形成的机制,Ishii 等[27]曾提出过如下的看法:即金属与表面吸附的有机分

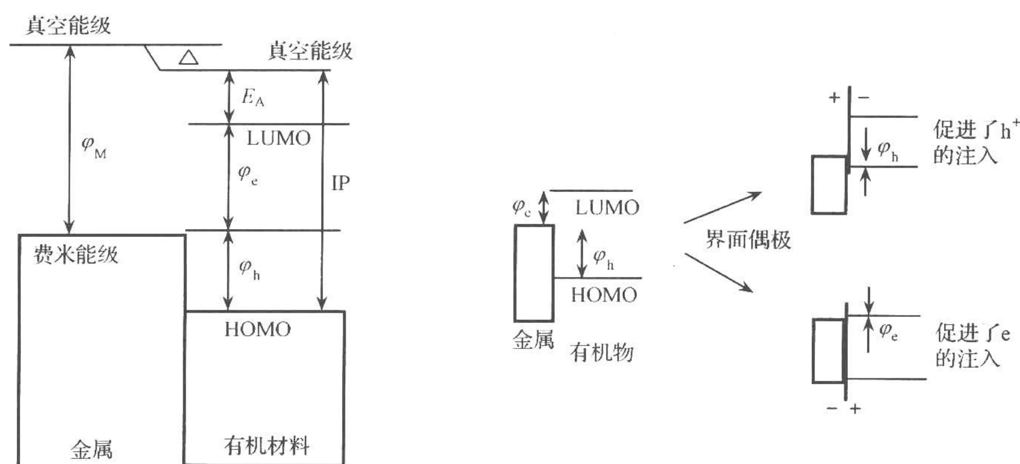


图 16.55　按界面形成偶极的理论,而引起的载流子注入势垒的变化

子间发生电荷转移,形成了阳离子或阴离子(a1 和 a2),因镜像力可使吸附分子形成暂态偶极(b),再经表面的重排(c)和化学作用(d)等,使形成表面态,并在最后生成了永久性的偶极。如图 16.56 所示。

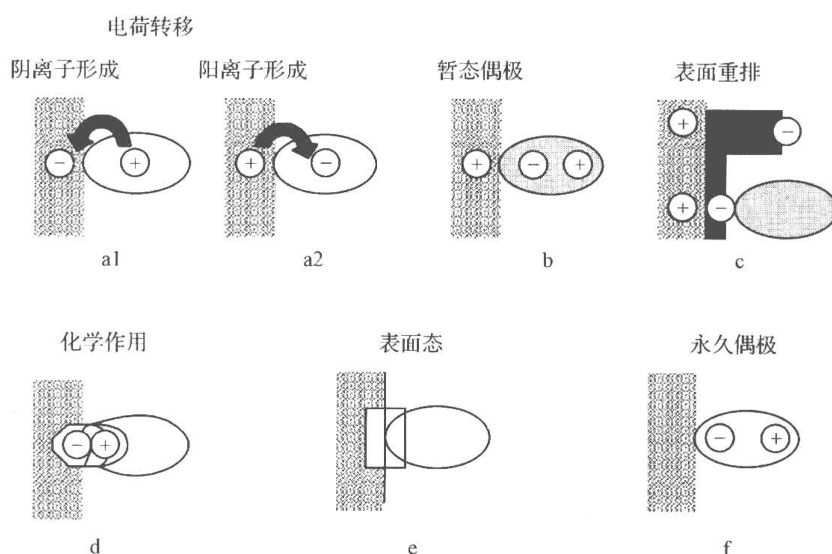


图 16.56　Ishii 等提出的界面偶极形成的机制

根据界面处有偶极形成的看法,可将金属功函数区分为两个部分:一为体内的,即内功函数,可写作 φ_{Mb};而另一个则为表面部分的功函数 φ_M,它是由金属表面溢出电子云的尾部所构成的偶极所具有的。由于金属的表面原子可和真空"作用",因此这种相互作用以及电荷转移,就可形成正的表面偶极(Δ_0)。于是功函数 φ_M 可以看做是金属和真空间的界面性质。如图 16.57 所示。

但如在金属表面沉积了有机层后,则金属表面将形成另一个偶极。与此同时,表面电子云的尾部也会被压缩回到金属体内,使 Δ_0 降低为 Δ_{-1}。

因此可以指出:功函数 φ_M 应是金属/真空的界面性质,它并非金属的体(bulk)性质。而用以估计势垒高度的则应为内功函数 φ_{Mb}。但问题是 φ_{Mb} 并非是一个能够加以测定的

数值，因此也就不能直接地用以估计势垒的高度。这就导致人们采用一些其他相关的参数，例如金属的电负性，经验性地来和 φ_{Mb} 相联系，并用以说明界面势垒高度的化学趋势。

可以将上列的种种能级关系总结于图 16.58 之中。

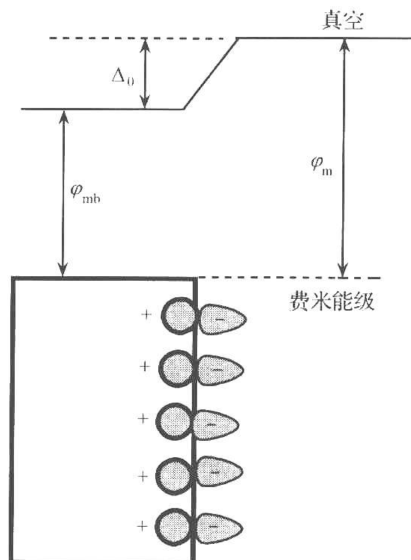


图 16.57　金属的内功函数 φ_{Mb} 和表面功函数 φ_M

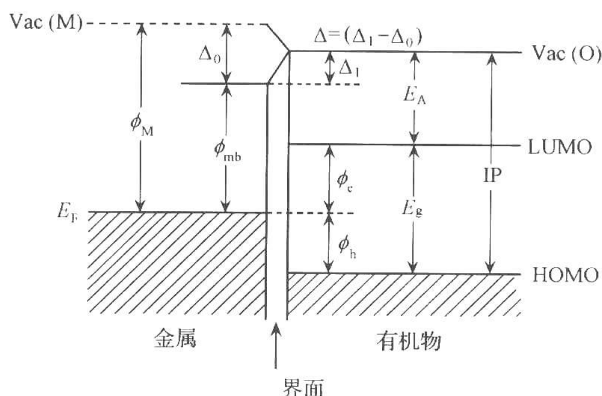


图 16.58　金属/有机半导体界面的能级关系

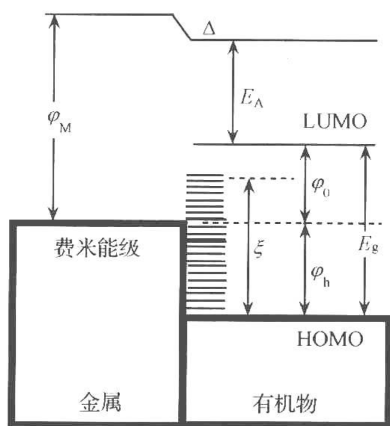


图 16.59　金属/有机半导体界面的能级与 ξ 电位

基于静态的偶极模型，由 Cowley 及 Sze[28] 曾提出下列势垒高度的计算公式。在不考虑能带弯曲以及认为金属与有机物接触前其表面态为电中性，接触后因电子从有机层进入金属发生电荷转移，从而可产生 theta 电位并形成偶极，如图 16.59 所示。

于是，可导出下式：

$$\Delta = (\xi - \phi_h)\frac{e^2 D_s \delta_{it}}{\varepsilon_{it}} \tag{16-14}$$

式中，D_s 为表面态的密度；δ_{it} 则为界面层厚度。于是可提出下列势垒高度的计算公式为

$$\varphi_s = S_M \varphi_M + \varphi_0 \tag{16-15}$$

而式(16-15)中的 S_M 为

$$S_M = \frac{1}{1 + e^2 D_s \delta_{eff}/\varepsilon_0} \tag{16-16}$$

即势垒高度 φ_s(可以是 φ_h 或 φ_e)为金属表面性质 φ_M 的函数，式中的 S_M 可定义为界面参数(见下文)。但这一理论并未能在实验中得到证实。

1966 年，Mead[29] 曾提出了所谓的金属负电性的概念（X，electro-negativity）。元素的负电性代表一个原子吸引电子并将它拉向自己的能力。如将金属的负电性来代替不同金属的功函数 φ_M，也许是一种适用的参数，于是人们将金属的负电性与载流子注入不同有机材料的势垒高度 φ_h 作图，得到了很好的线性关系。如图 16.60 所示。

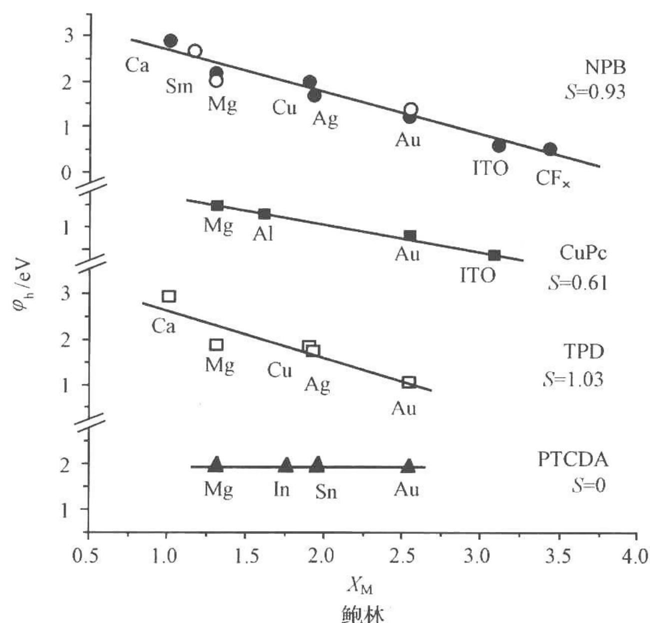


图 16.60　在与不同有机物接触时，电极金属的负电性与界面势垒的关系

从图 16.60 中可以看出：对于不同的金属与不同有机物相接触，有着不同的势垒变化趋势，即有着不同的界面参数 S_M，如对于 PECDA，其 S_M 为零，而 NPB 则为 0.93 等。事实上，从图 16.60 中已可看出其中的 S 值和所研究有机材料的给出电子或接受电子能力的大小有关。如对 PECDA，已知为一苝的酸酐类化合物，是一种很强的电子受体(electron acceptor)，因此，不论用何种电极(不论其负电性的大小)电子注入的势垒基本相同。而对于 TPD 或 NPB，它们都是给电子的化合物(electron donor)，因此，对吸引电子能力越强的金属(Pauling 单位越大)，就有着最低的势垒高度，相反易于给出电子的金属，如碱与碱土金属，则注入的势垒越高。

上述通过将金属负电性代替不同金属的功函数 φ_M，来研究金属/有机物界面载流子注入势垒的高度是由 J. X Tang 和 C. S. Lee, S. T. Lee 等[30]所完成的，以后 Ishii 和 Hill 等的实验室也做了进一步的工作。

上面曾提到，在计算势垒的公式中，S 值是一个经验性的界面参数，它是由 Louie 等在 1977 年，在考虑金属通过隧道将电子注入有机材料的计算中提出的(见 PRB, 1977, 15, 2154)，它在理论上，可表示为

$$S = \frac{2.3}{1 + e^2 D_s \delta_{eff} / \varepsilon_0} \tag{16-17}$$

式中，e 为电子电荷；ε_0 为真空的介电常数；D_s 为界面态的密度 $[D_s = (\text{Eg} \cdot \text{A})^{-1}]$；$\delta_{eff}$ 为界面态的有效穿过深度$[\delta_{eff} = d_M/\varepsilon_M + d_s/\varepsilon_s]$，$d_M/\varepsilon_M$ 项近似于典型 Thomas-Fermi 的屏蔽长度(约 0.5 Å)，而 $d_s = R/2 = 4$ Å，$\varepsilon_s = 2$。将上述所有数值引入 Louie 公式，可以算出 $S = 0.8$。

而在实验上，即将 $\varphi_s = S_M \varphi_M + \varphi_0$ 公式中的 φ_M 用负电性 X_M 值代替，再以 UPS 法测得空穴注入的势垒高度 φ_s，将所得结果作出 φ_s 与 X_M 二者的函数关系图 16.61，有着良好的线性关系。从其斜率就可求出 S 值为 0.81。这与上列理论计算所得的数据十分接近，表明这种考虑的方向是正确的。

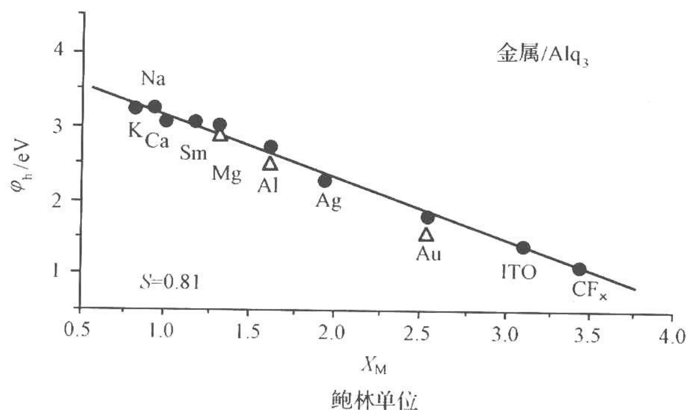


图 16.61　在与 Alq_3 接触时，电极金属的负电性与界面势垒的关系

16.10.2　在电极与有机层间插入缓冲层以提高器件工作效率的问题

在 OLED 的电极与有机层间插入缓冲或阻挡层是器件设计中用以改善器件功能和提高器件工作效率的重要手段之一，同时对这一问题的深入研究，也将必然对器件物理行为的深刻了解有所贡献。这应是器件物理研究中的一项重要内容。十分有趣的是这一现象和我们所持有的传统看法相抵触，即这一绝缘层的引入，不仅未见器件的开启电压有所提高，相反，却大大地降低了它。有关对这一现象机制的认识有着不同的说法：如认为由于阻挡层可有效地降低势垒，以致隧穿的概率增大；又如认为因存在界面偶极，从而可引起能级的重新布置；或认为由于阻挡层材料的化学反应，而导致出现了低功函数的电极材料等。Kim 等[31]曾建议，按照 Parker 提出的在 OLED 内载流子经隧道而穿越势垒的模型，认为由于通过重新安排金属阴极的 Fermi 能级 E_F 和有机物 LUMO 间的相对位置，可以降低势垒的高度，从而促进了电子的注入。

已经发现，无论是有机材料（如 PMMA 及不溶的分子膜），或无机材料（如 SiO_2、Al_2O_3、LiF）等，均可用以为缓冲绝缘层。

近年来，复旦大学[32,33]对在金属电极与有机层间插入缓冲层问题，进行了系统的工作，如在其间插入两亲性化合物——硬脂酸钠（NaSt）为缓冲层，得到很好的效果。硬脂酸钠是一种两亲性分子，其中的羧酸钠基为亲水基团，而长的烷烃链（18 烷基）则是亲油部分。因此，它是既亲水又亲油，即可在电极与有机层间，一端与亲水的电极接触，另一端则与亲油的有机层材料相接触，于是就构成一很稳定的中间插层。它不像 LiF 基本上是一种亲水分子，可以和金属电极相接合，但与有机层间就不够理想。因此，NaSt 有着比 LiF 更好的稳定性也就不难理解了。

在他们工作中所用器件有如下结构：ITO/AlQ_3/NaSt/Al 。将沉积有不同厚度 NaSt 层器件的 *I-V* 曲线列出如图 16.62，可以看到：从 NaSt 层的厚度为零增大到 5.5nm 时，电流密度不断增大，另外，在图中还列出了 LiF 的数据。可以看到，和 NaSt 相比较，LiF 的插入有着更好的促进电子注入的能力，但要注意的是当两类器件经加热处理后的测试结果。就可发现以 LiF 为缓冲层的器件，存在着严重的热稳定性问题。

图 16.63 列出的结果明显地表明：以 NaSt 为插入缓冲层所构成的器件，要比以 LiF 为缓冲层的，有着更高的热稳定性。

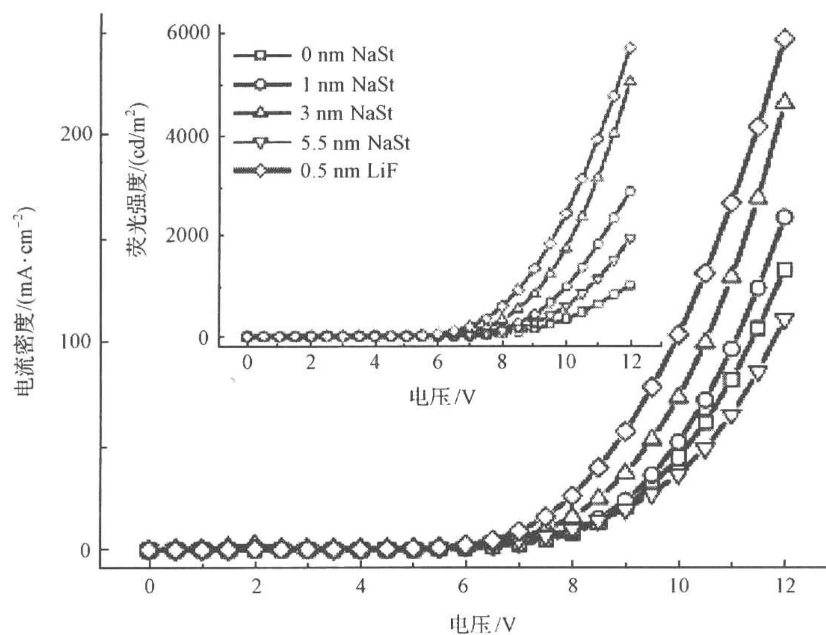


图 16.62　一系列具有不同厚度缓冲层器件的 *I-V* 特征曲线
附图为相同器件的电压/发光强度的关系

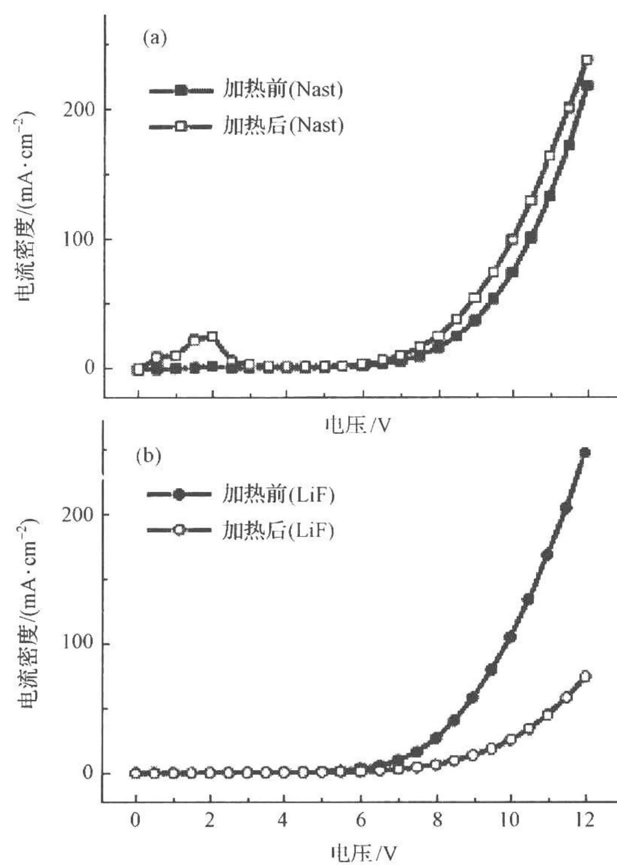


图 16.63　具有 NaSt 层厚为 3nm 和 LiF 层厚为 0.5 nm 的两种 OLED 器件在加热前后测得的 *I-V* 特征曲线

有关在电极与有机层间引入缓冲层、提高注入效率的机制，作者等认为用势垒模型可最为合适地来解释列出的实验结果。即通过重新安排金属 Fermi 能级 E_F 和有机物 LUMO间的相对位置，可使势垒的高度降低，从而促进电子的注入。在图 16.64 的能级关系中可以看到：图中的(a)为未插入缓冲层者，而(b)则为插入了缓冲层的体系。在无缓冲层存在而施加电压时，电子经隧道而穿越的是以黑色三角形所代表的势垒。然而当其间插入有适当厚度的缓冲层时(b)则经过缓冲层的电压降、提高了阴极的 E_F，而其后电子所遇到的势垒，则比无绝缘层时低了很多。缓冲层的最佳厚度依赖于 OLED 的某些参数，如缓冲层导带的极小值和有机层 LUMO 间差值的大小，缓冲层和有机发光层的电阻比，以及有机层的厚度等，因此随着情况的变化，可使器件中缓冲层的最佳厚度也会发生变化。

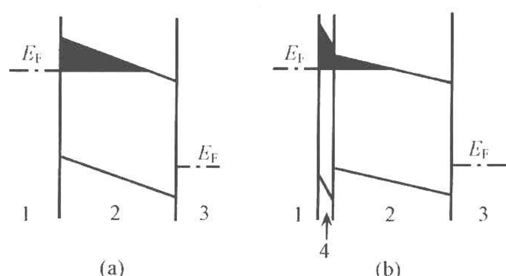


图 16.64 电极与有机层间插与不插绝缘层 4，对界面势垒大小的影响

综上所述，在器件中引入缓冲层，将有利于电子的注入，从而对提高器件效率起到良好的作用。作者等还通过计算，发现器件的某些参数如上述缓冲层和有机发光层间的电阻比，对于选择所用绝缘层的材料，将是十分重要的，以往 Kim 等报道过的：某些材料不能降低 OLED 的开启电压，其原因就在于未能充分掌握有关参数的运用。只有当上述的电阻比达到一定程度，而使 E_F 值有足够程度的提高时，方能使势垒降低，从而促进电子的注入。可以看出所有这些工作都将对器件设计、改善和提高器件的功能、效率等方面有所指导和帮助。

16.11 有关 OLED 的老化和破坏问题

图 16.65 中列出了 OLED 阴极表面所出现的深暗色圆点。这种形貌上的变化应看作是器件老化或破坏的典型前兆现象。它可能是作为阴极的活泼金属在水作用下的氧化结果，也可能是器件组装时的疏忽失败，而引起的结果。

对于这些现象的观察，可引起人们对器件的可靠性问题带来思考。对于某些器件的稳定性问题已经有过工作，如 Kwong 等[34]就对以 Ir 为基的器件的使用寿命和效率问题做过研究，有如下的结果：

图 16.66 中结果表明：绿色，特别是红色器件有着很长的工作寿命，但对于蓝色器件则仍存在问题，可以看出，红色器件在使用 1000h 后，发光强度下降很快。

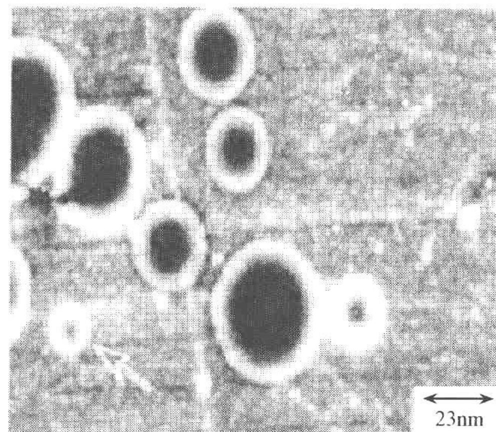


图 16.65 阴极表面因水或氧的作用引起的暗色圆点

可以以显示器件的起始亮度降低到 50%时所需的时间，定义为寿命。则当温度为 25℃时，不同色调器件的寿命如下(老化速度为温度的函数，温度越高速度越快，因此须确定测定的温度)。

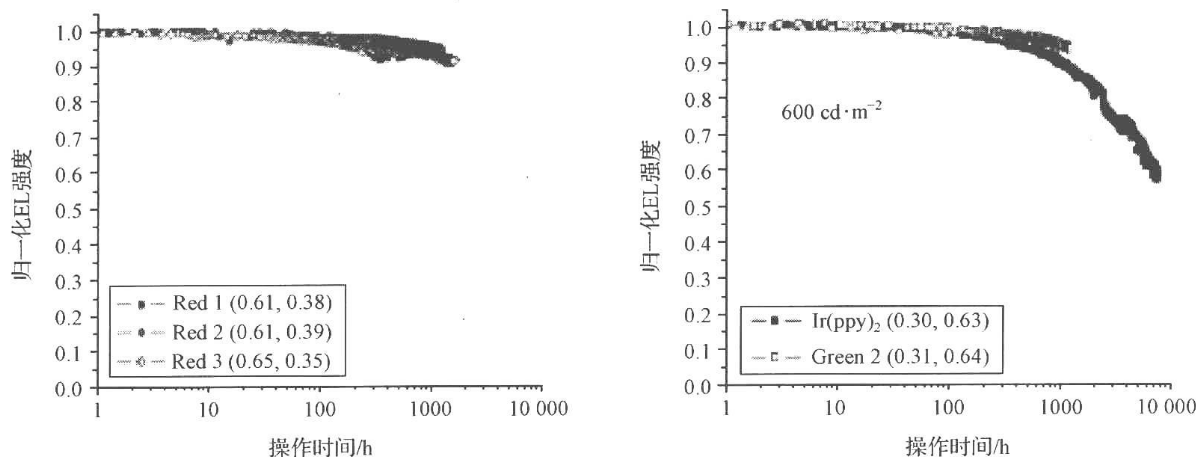
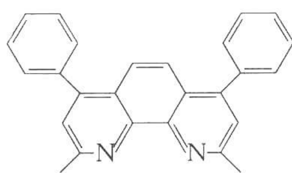


图 16.66　不同色调器件的工作寿命图

红色	寿命大于 10 000 h
绿色	寿命约　10 000 h
蓝色	寿命约　1000 h

关于蓝色器件的寿命问题，涉及这类分子在吸收能量大于 2.5 eV 时，它们本身就是不稳定的。如以蓝色材料为磷光体，用于起到交换能量的作用，即要求增大主体材料或磷光体材料的单重态能量，使其进入 UV 区域，则问题就更加严重。在这种情况下，就要求减小激子的寿命，特别是三重态激子的寿命，因为一般说来三重态都有较长的寿命，而这对于稳定是极其不利的。一个解决的方法是使三重态与单重态的混合，这就有利于缩短三重态的寿命，而提高期间的稳定性。

总的说来要提高器件的稳定性值得注意的是有些有机材料不能经受激子的生成，例如，BCP 材料的不稳定性，似乎就是其激子的不稳定性所致，但十分遗憾的是 BCP 在 OLED 中是一种有用的材料。其结构如下：



可引起 OLED 损坏的外部和环境影响，可简单归纳如下。

湿度（水分）和氧气所引起的破坏；基质材料粗糙度的影响；器件（或基质）制备中引入物的影响；外部热量引起材料的结晶化；UV 和可见光引起材料的降解；以及器件制备的条件，如蒸发或溅射，可能带来的影响等。总之，可以认为引起器件老化或发生破坏的原因是多方面的。

从器件角度看：可知 ETL、EML、HTL 以及 HIL 等都是有机材料，它们可有如形貌变化、结晶化以及相互间混合扩散等问题。而最上层的阴极，则可受水和氧气的侵蚀、氧化，与有机层间发生化学反应，以及阴极原子扩散进入有机层内等问题。至于阳极，如 ITO 本身就是一种氧源，可对有机层的降解起一定的作用，另外还原的铟原子也具有扩散作用进入有机层的可能，从而起到发光猝灭点的作用。特别在电极与有机层的界面上，可以出现电极和有机层间的化学反应，如 Ca 电极中的原子可扩散进入 PPV、Al 电极可

和 PPV 间可形成共价键等。至于一些不可控的氧化层的生成导致器件载流子注入能力的改变;甚至出现有机/金属界面层的剥离脱落都是可能的。

OLED 的老化和损坏问题是十分重要而又十分复杂的。一些是属于材料本质性的问题,如上述的 BCP,涉及其激发态固有的不稳定性,这需要通过基础研究,搞清其原因加以克服,或另行选择其他可用材料。而另一些问题则属于器件结构、制备和工艺上的问题,如层间的反应、扩散的影响以及最优化的组织方案等,它和器件的设计、加工以及最终的器件性能等有着密切的关系。这里就不做详细讨论了。

16.12 结 束 语

自 Tang 等于 1987 年首次发表具有异质结 OLED 后的 20 年来,人们对 OLED 的研究和开发工作,如雨后春笋般得到蓬勃的发展和进步。文献和专利大量出现,令人目不暇接。特别是 OLED 作为一种具体的光电子产品,所涉科学问题不仅包含有基础的化学、物理,而且还涉及有关的器件物理(器件电子学)与工艺以及产品的开发和应用(如老化)等,因此,要在有限的篇幅内较系统的介绍 OLED 的知识和它的进步,确是一道不小的难题。这里不仅有如何从大量的资料中正确选出适当的材料,而且还涉及作者本身固有知识水平的局限性以及由此带来的对选择、掌握和利用材料的能力。因此,本书作者恳切的期望专家和读者们的不吝指正,是以为盼。

本章对近年来 OLED 研究工作的进展做了一个并不完整的介绍。从讨论有关 OLED 器件功率效率和量子产率的几个方面开始,联系到 OLED 发展的几个阶段,进而介绍了 OLED 的发展简史。从改善器件因自旋而引起的对发光效率的限制,展开了对三重态发光材料的讨论。而从掺杂型器件的出现,展开了包括能量转移;三重态敏化剂的发展以及蓝色三重态发光化合物的研究等大量的研究课题。还介绍了有关进一步提高器件效率的一些其他方案,如发展超宽能隙的主体材料,以及开展有关“Tandem”式器件结构的研究等。由于 OLED 作为一种有机光电子器件,因此不能对器件内有机材料的电子过程采取毫不关心的态度,其中特别是载流子从电极的注入以及载流子在器件内的迁移等问题。值得注意的是,对这方面问题的研究不仅只是对科学认识的提高和深化,而且还确实对改善和提高器件的效率有很大帮助。令人高兴的是在这一方面我国的科学家也做出了颇有价值的贡献。本章的最后一节讨论了有关器件的老化和破坏问题,这是一个十分重要,宜未雨而绸缪的工作,随着 OLED 研究和开发的不断进步,有关器件的可靠性问题也不能仅停留在现象学和工艺学的研究水平,一些比较深入的工作也在文献中出现,值得加以注意。

参考文献

[1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. Appl Phys Lett, 1987(51): 913～915

[2] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R. light-emitting diodes based on conjugated polymers. Nature, 1990(347): 539～541

[3] Baldo M A, O'Brien D F, Thompson M E. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic

thin film. Phys Rev B, 1999 (60): 14422～14428

[4] Baldo M A, O'Brien D F, You Y. Highly efficient phosphorescent emission fromorganic electroluminescent devices. Nature, 1998 (395): 151～154

[5] Lamansky S, Djurovich P I, Abdel-Razzaq F. Cyclometalated Ir complexes in polymer organic light-emitting devices. J Appl Phys, 2002 (92): 1570～1575

[6] Baldo M A, Lamansky S, Burrows P E. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. Appl Phys Lett, 1999(75): 4～6

[7] Ponterini G, Serpone N, Bergkamp M A. Comparison of radiationless decay processes in osmium and platinum porphyrins. J Am Chem Soc, 1983 (105): 4639～4645

[8] Papkovski D B. New oxygen sensors and their application to biosensing. Sens and Actuators B, 1995 (29): 213～218

[9] Juan Rodriguez, Lynda Mcdowell, Dewey Holten. Elucidation of the role of metal-to-ring charge-transfer excited states in the deactivation of photoexcited ruthenium porphyrin carbonyl complexes. Chem Phys Lett, 1988 (147): 235～240

[10] Helfrich W, Schneider W G. Recombination radiation in anthracene crystals. Phys Rev Lett, 1965 (14): 229～232

[11] Pope M, Kallmann H P, Magnante P. Electroluminescence in organic crystals. J Chem Phys, 1963 (38), 2042～2043

[12] Tang C W, Van Slyke S A, Chen C H. Electroluminecence of doped organic thin films. J Appl Phys, 1989 (65), 3610～3616

[13] Turro N J. Modem molecular photochemistry. Benjamin/ Cumhgs, Menlo Park, California, 1978. 153～167

[14] Mitio Inokuti, Fumio Hirayama. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. J Chem Phys, 1965 (43): 1978～1989

[15] Brown A R, Bradley D D C, Burroughes J H. Poly(p-phenylenevinylene) light-emitting diodes: Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement. Appl Phys Lett, 1992 (61): 2793～2795

[16] Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. Nature, 2000 (403): 750～753

[17] Forster Th. 10th spiers memorial lecture transfer mechanisms of electronic excitation. Discussions of the Faraday Society, 1959 (27): 7～17

[18] Ermolaev V L, Sveshnikova E B. Inductive-resonance transfer of energy from aromatic molecules in the triplet state. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1963(149): 1295～1298

[19] Holmes R J, Forrest S R, Tung Y J. Blue organic electrophosphorescence using exothermic host-guest energy transfer. Appl Phys Lett, 2003 (82): 2422～2424

[20] Thompson M E, Djurovich P, Ren X. Organic light emitting devices with wide gap host materials. United States Patent, 20040209115

[21] Liao L S, Klubek K P, Tang C W. High-efficiency tandem organic light-emitting diodes. Appl Phys Lett, 2004(84): 167～169

[22] Bulovic V, Khalfin V B, Gu G. Weak microcavity effects in organic light-emitting devices. Phys Rev B, 1998(58): 3730～3740

[23] Lee S T, Hou X Y, Mason M G. Energy level alignment at Alq/metal interfaces. Appl Phys Lett, 1998(72): 1593～1595

[24] Li Y, Watkins N J, Zorba S. Thermodynamic equilibrium and metal-organic interface dipole. Appl Phys Lett, 2002(81): 2752～2754
[25] Crispin X, Geskin V, Crispin A. Characterization of the interface dipole at organic/metal interfaces. J Am Chem Soc, 2002(124): 8131～8141
[26] Koch N, Kahn A, Ghijsen J. Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism. Appl Phys Lett, 2003(82): 70～72
[27] Ishii H, Sugiyama K, Ito E. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces. Adv Mater, 1999(11): 605～625
[28] Cowley A M, Sze S M. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems. J Appl Phys, 1965(36): 3212～3220
[29] Mead C A. Metal-semiconductor surface barriers. Solid-State Electronics, 1966(9): 1023～1033
[30] Tang J X, Lee C S, Lee S T. Electronegativity and charge-injection barrier at organic/metal interfaces. Chem Phys Lett, 2004(396): 92～96
[31] Kim Y E, Park H, Kim J J. Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting a tunneling barrier formed by Langmuir-Blodgett films. Appl Phys Lett, 1996(69): 599～601
[32] Zhang S T, Ding X M, Zhao J M. Refractive index perturbations in optical fibers resulting from frozen-in viscoelasticity. Appl Phys Lett, 2004(84): 19～21
[33] Zhan Y Q, Xiong Z H, Shi H Z. Sodium stearate, an effective amphiphilic molecule buffer material between organic and metal layers in organic light-emitting devices. Appl Phys Lett, 2003(83): 1656～1658
[34] Kwong C Y, Djurišić A B, Choy W C H. Efficiency and stability of different tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) derivatives in OLED applications. Materials Science and Engineering B, 2005,116: 75～81

（本章作者：吴世康，王鹏飞）

第17章　绿色能源化学——光电化学转换太阳能

17.1　概　　述

随着社会的进步和经济的迅猛发展，能源的需求急剧增长。以化石燃料为主的常规能源资源的日益枯竭及由此所引发的环境污染、生态问题，是现代社会人们面临的严峻形势。从世界可持续发展的观点出发，加速可再生能源——太阳能的开发利用，是消除环境污染，缓和能源紧张形势的一个必然趋势。

太阳能是取之不尽的生态洁净绿色能源，是地球能量的主要来源。每年太阳以辐射的方式向地球表面持续不断输送 3×10^{24} J 即 1000 $W\cdot m^{-2}$ 的能量，相当于人类每年耗能总量 15 000 倍。图 17.1 是太阳辐照光谱分布[1]。投射在地球表面的光谱与地球大气层外的光谱不完全相同。太阳光透过地球大气层时，低于 300 nm 波长的紫外光被大气中的 O_2 和 O_3 吸收，部分红外光被大气中的 H_2O 和 CO_2 等吸收，而且大气中灰尘等粒子产生光散射（特别在蓝光波长范围），使到达地球表面的太阳辐射能的总量有所降低，光谱分布也有一定的变化[2]。在太阳辐照强度为 AM 1.5[3] 的情况，投射在地球表面的太阳辐照光谱分布：5%是紫外光、52%是红外光、可见光占 43%。

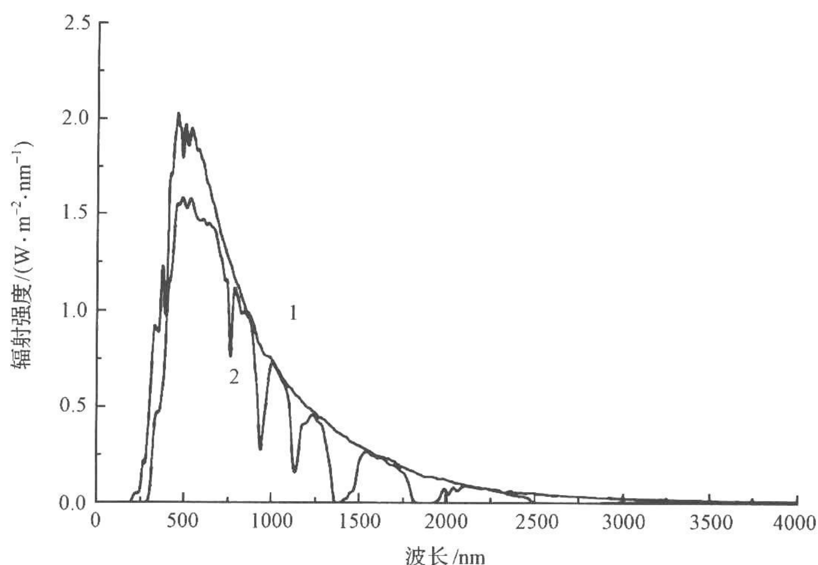


图 17.1　太阳辐照的光谱分布[1]

1. 在地球大气层外（AM 0）；2. 在地球表面（AM 1.5）

光能的化学转换是起源于 1839 年 Becquerel 发现的卤化银在酸性电解液中光还原产生的“光电效应”（Becquerel 效应）[4]。此后，科学家们将半导体材料的电化学、光电化学性质与其电子结构特性联系起来，并将半导体物理领域中的一些概念和理论电化学紧密结合，创建和提出了一系列光电化学能量转换的基本概念、理论和研究技术方法，奠定

了半导体光电化学学科发展的基础[5~9]。近30多年来,光电化学在太阳能转换方面研究的迅速发展,是由于在20世纪70年代世界能源危机的影响,太阳能的开发和利用在全世界范围得到广泛的关注和重视。与此同时,太阳能光电化学分解水制氢的研究成功[10],使人们认识到半导体光电化学转换太阳能的重要应用前景。太阳能既可通过光电化学反应直接转换为电能,也可转换为光电化学反应产物的化学能。这标志着光电化学方法可以同时实现太阳光能的转换和储存。由此,以太阳能转换为背景的光电化学从理论到应用掀起了研究的高潮[11~15]。随着半导体新材料的不断出现和发展,研究的对象从体材料到纳米材料,从宏观到微观不断扩大。光电化学作为太阳能转换的理论基础迈入了一个新的发展阶段。本章将介绍半导体光电化学转换太阳能为电能的基本原理和过程。近年来半导体纳米材料在太阳能转换和利用方面,显示出巨大的潜力。因此,除了讨论半导体材料外,对半导体纳米材料的太阳能光电化学转换也将做一定的介绍。同时,为了便于理解,对应用半导体物理的一些主要概念和定理进行简要的叙述。

17.2 半导体材料

17.2.1 能带结构和导电机制

半导体的能带结构,如图17.2所示,包括导带、价带以及禁带。电子能级被填满的允许能带中的最高能带,称为价带或满带;电子能级全为空的允许能带中最低的能带,称为导带或空带;导带和价带之间的间隙,称为禁带。禁带中不存在电子能级,禁带宽度所对应的能量 E_g 是代表从价带顶到导带底的能量差。半导体的禁带宽度对应的能量为 $5\ \text{eV} > E_g > kT$,当禁带宽度的能量 $E_g < kT$ 和 $E_g > 5\ \text{eV}$ 时则分别为金属导体和绝缘体。半导体材料的基本特性如光学、电学等物理、化学性能都与其能带结构中存在的禁带有关。

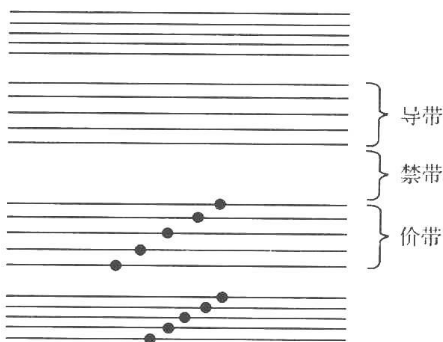


图17.2 半导体的能带结构

对于本征半导体,即结构完整无杂质的半导体,在绝对温度 $T=0$ 时,电子填满价带,而导带是空的。这时半导体中无可自由移动的载流子,所以不导电。在绝对温度 $T>0$ 时,部分价带电子热激发从价带跃迁至导带,成为自由电子(简称为电子),同时在价带上留下带正电的空穴,每产生一个电子同时也产生一个空穴,电子和空穴的数量保持相等。半导体中载流子即自由电子和空穴的存在使半导体具有一定的导电性。本征半导体中热激发载流子浓度近似表示为

$$n_i = p_i \approx 2.5 \times 10^{19} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \text{cm}^{-3} \tag{17-1}$$

由式(17-1)可知,在室温下本征半导体的载流子浓度 $\text{Si}(E_g = 1.1\ \text{eV})$ 为 $1.4 \times 10^{10}\ \text{cm}^{-3}$,$\text{Ge}(E_g = 0.78\ \text{eV})$ 为 $2.5 \times 10^{13}\ \text{cm}^{-3}$[16]。因此本征半导体的载流子浓度很低,导电性差。

掺杂半导体是通过掺入微量的杂质来控制导电性。在掺杂半导体中,载流子的产生主要由杂质的种类来决定。当掺有施主杂质时,主要靠施主提供的电子进行导电。依靠

电子导电的半导体称为 n-型半导体。另一种情况是掺有受主杂质，受主接受半导体内原子的价电子，产生空穴并依靠空穴导电。依靠空穴导电的半导体称为 p-型半导体。在 n-型半导体中电子浓度大大增加，称为多数载流子，空穴则称为少数载流子。而在 p-型半导体中空穴浓度大大增加，称为多数载流子，电子称为少数载流子。

17.2.2 费米能级和平衡载流子的统计分布

在平衡状态下，电子在能带中的分布，即电子在能量为 E 的能级占据的概率 $f(E)$ 服从费米统计规律，用费米分布函数表示：

$$f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)\right]^{-1} \tag{17-2}$$

其中，E_F 是费米能级。在式(17-2)中，当 $T>0$ 时：

$$E = E_F \qquad f(E) = 1/2$$
$$E > E_F \qquad f(E) < 1/2$$
$$E < E_F \qquad f(E) > 1/2$$

费米能级是电子占据的概率为 1/2，即占据和空着的概率相等的能级能量。E_F 以上的能级($E>E_F$)即导带能级，其电子占据的概率小于 1/2。E_F 以下的能级($E<E_F$)即价带能级，其电子占据的概率大于 1/2。同样，对于能量为 E 的能级，空穴占据的概率等于未被电子占据的概率：

$$1 - f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)\right]^{-1} \tag{17-3}$$

如果 $E-E_F \gg kT$，半导体处于非简并态，式(17-2)和式(17-3)可以分别简化为玻尔兹曼分布[17]：

$$f(E) = \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right) \tag{17-4}$$

$$1 - f(E) = \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \tag{17-5}$$

在式(17-4)中，当 $E>E_F$ 时，$f(E)$随 E 的增大而指数下降，说明导带中的绝大多数电子分布在导带底。而在式(17-5)中，当 $E<E_F$ 时，$1-f(E)$则随 E 的减小而指数下降，表示价带中的空穴集中于价带顶。对电子和空穴的占据概率进行积分可以得到导带中电子的平衡浓度和价带中空穴的平衡浓度。

$$n_0 = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) \tag{17-6}$$

$$p_0 = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \tag{17-7}$$

式中，E_C 和 E_V 分别为导带和价带能级，即导带底和价带顶的位置；N_C 和 N_V 分别为单位体积中能量为 E_C 和 E_V 的能级数，称为能态密度。利用式(17-6)和式(17-7)可以求出费米能级的位置。

对于本征半导体：

$$n_0 = p_0, \quad E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2}\ln\frac{N_V}{N_C} \tag{17-8}$$

当 $T \to 0$ 时,费米能级位于禁带中央。$T>0$ 时,费米能级略有改变。对于掺杂半导体可从电中性条件得到费米能级的位置(图 17.3)[17]。n-型半导体,在施主杂质全部电离的情况下:

$$E_F = E_C + kT \ln \frac{N_D}{N_C} \tag{17-9}$$

同样 p-型半导体,在受主杂质全部电离的情况下:

$$E_F = E_V - kT \ln \frac{N_A}{N_V} \tag{17-10}$$

其中 N_D 和 N_A 分别为施主浓度和受主浓度。从以上公式可知,n-型半导体费米能级的位置靠近导带,p-型半导体费米能级的位置靠近价带。

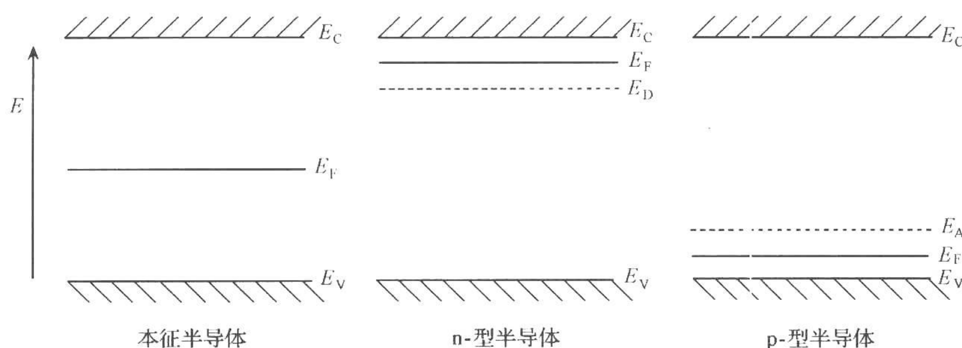


图 17.3 本征半导体和掺杂半导体费米能级 E_F 的位置

E_C、E_V 分别是导带和价带能级;E_D、E_A 分别是施主和受主杂质能级

17.2.3 光吸收性质

1. 直接跃迁和间接跃迁

在光照射下,半导体吸收大于禁带宽度的光子能量,即 $h\nu \geqslant E_g$,产生电子-空穴对,电子由价带跃迁至导带,而在价带留下空穴。因此吸收带边的波长(nm)为

$$\lambda = \frac{1240}{E_g(\mathrm{eV})} \tag{17-11}$$

光吸收的带间跃迁可分直接跃迁和间接跃迁,如图 17.4 所示。直接跃迁是发生在导带底和价带顶位于同一动量空间,电子的准动量不改变。间接跃迁则发生在导带底和价带顶不在同一动量空间,电子的准动量发生改变。通常间接跃迁的概率要比直接跃迁至少小 100 倍[18]。

直接跃迁和间接跃迁的光吸收系数 α 与光子能量的关系分别以式(17-12)和式(17-13)表示:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{0.5} \tag{17-12}$$

$$\alpha h\nu = A'(h\nu - E_g)^2 \tag{17-13}$$

式中,A 和 A' 为常数。

2. 非平衡载流子和准费米能级

半导体受到光照时,产生附加的载流子,使电子和空穴的浓度偏离热平衡时的数值 n_0 和 p_0,当电子空穴对的产生、复合达到稳定的动态平衡时,非平衡载流子(电子和空穴)

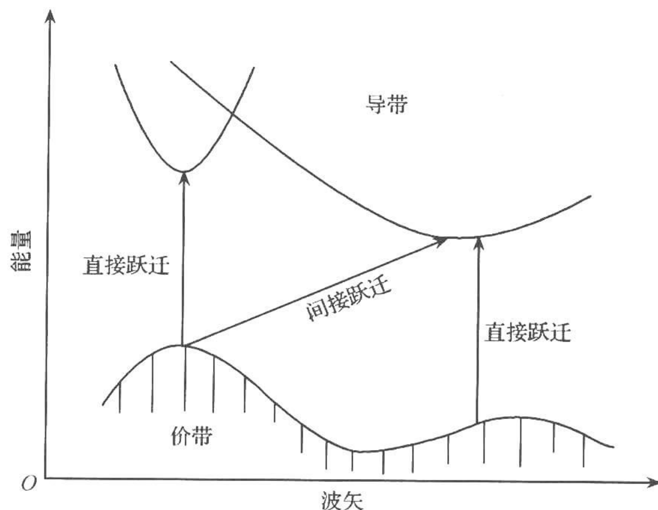


图 17.4　半导体光吸收的带间直接跃迁和间接跃迁[18]

的浓度分别为

$$n_0^* = n_0 + \Delta n \tag{17-14}$$

$$p_0^* = p_0 + \Delta p \tag{17-15}$$

式中，Δn，Δp 代表超出热平衡而附加的载流子。电子和空穴的准费米能级${}_nE_F^*$ 和${}_pE_F^*$ 表示为[19]

$${}_nE_F^* = E_C + kT\ln\frac{n_0^*}{N_C} = E_C + kT\ln\frac{n_0+\Delta n}{N_C} = E_F + kT\ln\left(1+\frac{\Delta n}{n_0}\right) \tag{17-16}$$

$${}_pE_F^* = E_V - kT\ln\frac{p_0^*}{N_V} = E_V - kT\ln\frac{p_0+\Delta p}{N_V} = E_F - kT\ln\left(1+\frac{\Delta p}{p_0}\right) \tag{17-17}$$

由式(17-16)和式(17-17)可以知道电子和空穴的准费米能级的位置。对于 n-型半导体 $\Delta n \ll n_0$，$\Delta p \gg p_0$，因此电子的准费米能级${}_nE_F^*$ 向导带方向移动，偏离平衡费米能级 E_F 很小。而空穴的准费米能级${}_pE_F^*$ 向价带方向移动，偏离 E_F 较大(图 17.5)。对 p-型半导体也是类似情况，多数载流子空穴的准费米能级偏离 E_F 很小，少数载流子电子的准费米能级偏离 E_F 则较大。

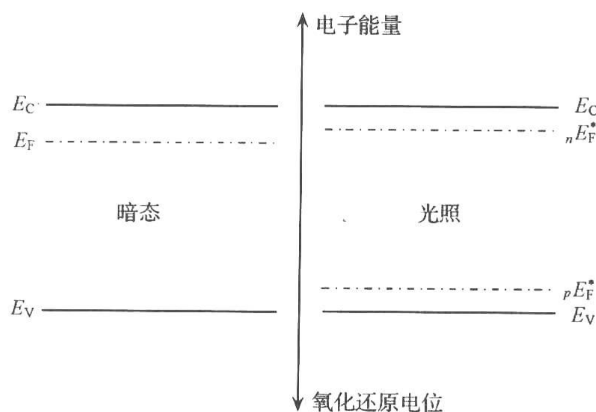


图 17.5　n-型半导体的费米能级和准费米能级

${}_nE_F^*$、${}_pE_F^*$ 分别为电子和空穴的准费米能级

17.2.4 半导体/电解液界面性质

1. 界面结构和能级

在暗态情况下，当半导体与电解液接触时，通过相间的电子传递，使两相的电子化学势，即半导体的费米能级 E_F 与电解液的氧化还原电位 E_{redox} 达到热力学平衡。在紧靠电解液界面的半导体内生成空间电荷层。通常 n-型半导体的初始费米能级高于电解液的氧化还原电位，半导体向电解液传递电子，以达到化学势的平衡。于是在半导体内形成正电的空间电荷层（电子的耗尽层），导带和价带边向上弯曲，以阻止电子继续向电解液传递。相似的情况同样发生在 p-型半导体。p-型半导体的初始费米能级低于电解液的氧化还原电位，电子由电解液向半导体传递，形成负电的空间电荷层（空穴的耗尽层），这时导带和价带向下弯曲。

与此同时，在紧靠半导体界面的电解液中存在双电层（亥姆霍茨层）。该层由半导体的表面电荷与电解液中带相反电荷的离子组成，其宽度一般为几埃。半导体/电解液界面的微分电容由空间电荷层微分电容 C_{sc} 与双电层微分电容 C_H 相互串联，即 $1/C = 1/C_{sc} + 1/C_H$。式中，$C_{sc} = 0.001 \mu F \cdot cm^{-1} - 1\ \mu F \cdot cm^{-1}$，$C_H = 10\ \mu F \cdot cm^{-1} - 100\ \mu F \cdot cm^{-1}$。由于 $C_{sc} \ll C_H$，因此 $C \approx C_{sc}$。外加电压主要降落在空间电荷层。式(17-18)代表 Mott-Schottky 方程。该方程描述了 $1/C_{sc}^2$ 与空间电荷层的电压降 ϕ_{sc} 的线性关系[18]。

$$-\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 q N_0}\left(|\phi_{sc}| - \frac{kT}{q}\right) \tag{17-18}$$

式中，ε 和 ε_0 分别为半导体的介电常数和真空介电常数（8.86×10^{-4} F cm^{-1}）；N_0 为完全解离的施主或受主杂质浓度。由于 $\phi_{sc} = E_F - E_{fb}$，因此通过测量不同外加电压下的 C_{sc}，应用 Mott-Schottky 方程中 $1/C_{sc}^2$ 与 ϕ_{sc} 的线性关系，可以求得平带电位及半导体的掺杂浓度。

平带电位 E_{fb} 是对应于半导体没有空间电荷（零电荷）时的电极电位，在平带电位时半导体能带是平的。E_{fb} 是表征半导体/电解液界面特性的重要参数，可表示为[20]

$$E_{fb} = (\chi + \Delta E_F + V_H) - 4.5 \tag{17-19}$$

式中，χ 为半导体的电子亲和势；ΔE_F 为费米能级与导带能级底的差值；V_H 为亥姆霍茨层电压降；4.5 则是 H^+/H_2 的氧化还原电位相对于真空的差值。式(17-19)可以用来确定半导体费米能级、导带和价带带边能级位置，以及电解液中亥姆霍茨层对半导体带弯的影响。

图 17.6 是 n-型半导体/电解液界面的电荷分布和费米能级、导带、价带带边能级位置。其中(a)半导体处于平带电位，界面没有电荷，导带和价带是平的；(b)多数载流子（电子）积累在界面形成积累层，导带和价带向下弯曲；(c)电子向电解液转移，导致电子耗尽，形成耗尽层；(d)电子浓度耗尽至低于本征浓度时，在保持电子浓度平衡的情况下，界面上的空穴浓度超过了电子浓度形成反转层，导带和价带向上弯曲。p-型半导体的情况与此相似，其多数载流子是空穴，因此空穴在空间电荷层的积累和耗尽形成积累层、耗尽层和反转层。导带和价带弯曲的方向相反。

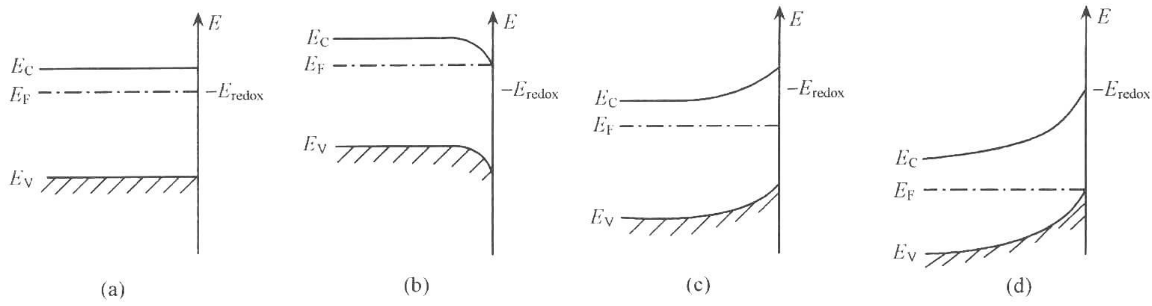


图 17.6 半导体/电介液界面的电荷分布和费米能级、导带和价带带边能级位置

(a) 平带情况;(b) 积累层;(c) 耗尽层;(d) 反转层

2. 光照下界面 Schottky 势垒模型

半导体吸收光能后,少数载流子浓度增加几个数量级(相对其平衡时的浓度),因此光照后引发的化学和电化学反应,几乎都是由于少数载流子偏离平衡的偏差引起的。多数载流子浓度的变化非常小。因此,讨论界面的光效应时,主要考虑半导体少数载流子的行为,而多数载流子的作用可以加以忽略[21]。Butler 等将半导体/电解液界面考虑为 Schottky 势垒,并将金属/半导体界面的 Schottky 势垒模型应用到光电化学体系。在忽略界面电荷转移反应动力学的条件下,讨论了半导体/电解液界面产生的光电效应与界面能级结构的关系[22~24]。

光激发下半导体产生的电子-空穴对,在空间电荷层的电场作用下进行电荷分离,对于 n-型半导体其电场的方向是使空穴向表面移动,在界面进行光氧化还原反应,电子则向半导体体相移动,经过外电路到达对电极产生了光电流。如果材料的缺陷少,产生在空间电荷层外无电场空间的电子-空穴对有较长寿命,可以使部分空穴在复合前扩散到空间电荷层,也产生光电流。因此,光激发半导体产生的光电流(I_p)是由两部分组成:①空间电荷层的光生载流子产生的光电流(I_{p_1});②体相的光生载流子扩散至空间电荷层产生的光电流(I_{p_2})。第一部分的光电流表示为[22]

$$I_{p_1} = q\int_0^w G(x)dx = -q\rho_0[\exp(-\alpha W)-1] \tag{17-20}$$

式中,$G(x)$为描述电子-空穴对产生的函数;x 为半导体中某处的距离;ρ_0 为入射光子的通量密度;q 为电子电量;α 为光学吸收系数;W 是空间电荷层的宽度

$$W = W_0(E_{外加} - E_{fb})^{\frac{1}{2}} \tag{17-21}$$

W_0 是电压为 1 V 时空间电荷层的宽度,$E_{外加}$是外加电压:

$$W_0 = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0\,|\phi_{sc}|}{qN_0}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{17-22}$$

第二部分光电流表示为[22]

$$I_{p_2} = q\rho_0\left(\frac{\alpha L_p}{1+\alpha L_p}\right)\exp(-\alpha W) + q\rho_0\left(\frac{D_p}{L_p}\right) \tag{17-23}$$

L_p 是空穴扩散长度,D_p 是空穴扩散系数。因此,总电流 I_p 为[22]

$$I_p = I_{p_1} + I_{p_2} = q\rho_0\left\{1 - \frac{\exp[-\alpha W_0(E-E_{fb})^{\frac{1}{2}}]}{1+\alpha L_p}\right\} \tag{17-24}$$

式(17-24)为 Butler 方程，描写了量子产率(I/q_0)与少数载流子扩散长度、外加电压、平带电位、光学吸收系数及空间电荷层宽度的依赖关系。用 Butler 方程处理半导体/电解液界面产生的光电效应，与实验结果吻合很好，说明 Schottky 势垒模型可以适用于半导体光电化学体系[25]。

17.3 纳米粒子半导体

17.3.1 光学性质

1. 光散射效应

当半导体纳米粒子的尺寸与光的波长相当，在光照射下半导体纳米粒子吸收光能同时产生光的散射。图 17.7 是半导体纳米粒子产生光散射的示意图。假设粒子为球形，分布在介质中的数量密度很低，粒子是彼此分离的，光子只被散射一次，其粒子的单次散射效应可用 Mie 理论来描述[26]。根据 Mie 理论[27~29]描述半导体纳米粒子光散射效应主要参数

散射效率 Q_{sca} 和吸收效率 Q_{abs}，其定义为

$$Q_{sca}(Q_{abs}) = \frac{C_{sca}(C_{abs})}{\pi a^2} \tag{17-25}$$

式中，C_{sca} 和 C_{abs} 分别为散射截面和吸收截面；πa^2 为几何截面；宏观散射系数 S 表示为

$$S = \frac{C_{sca}}{v} \tag{17-26}$$

$1/v$ 代表粒子数量密度；不对称因子 g 表示为

$$g = \overline{\cos\theta_{sca}} \tag{17-27}$$

式中，θ_{sca} 为散射角，$\theta_{sca} < 90°$ 代表前向散射，$90° < \theta_{sca} < 180°$ 为后向散射；前向散射比率 ξ 表示散射光到达前向半球的百分率。

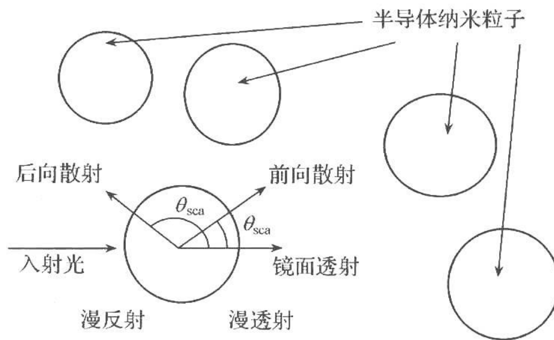


图 17.7 半导体纳米粒子的光散射效应

图 17.8 是用 Mie 理论计算的散射效率 Q_{sca} 和宏观散射系数 S 与 TiO_2 粒子半径的关系。由图看出宏观散射系数 S 和散射效率 Q_{sca} 随粒子半径变化的关系基本相似。半径小于 20 nm 的 TiO_2 粒子不产生光散射。随着粒子半径增加 TiO_2 粒子产生光散射效应，表现为 Q_{sca} 和 S 的增大。当粒子半径为 100～ 200 nm 时 Q_{sca} 和 S 达到最大。而粒子半径大于 300 nm 时，由于粒子数量密度降低造成 S 下降。

图 17.9 是计算的不对称因子 g 和前向散射比率 ξ 与 TiO_2 粒子半径的关系。图中表示不对称因子 g 大于零，说明 TiO_2 粒子光散射的不对称性。前向散射比率 ξ 大于 0.5 表示 TiO_2 粒子的光散射主要是前向散射。

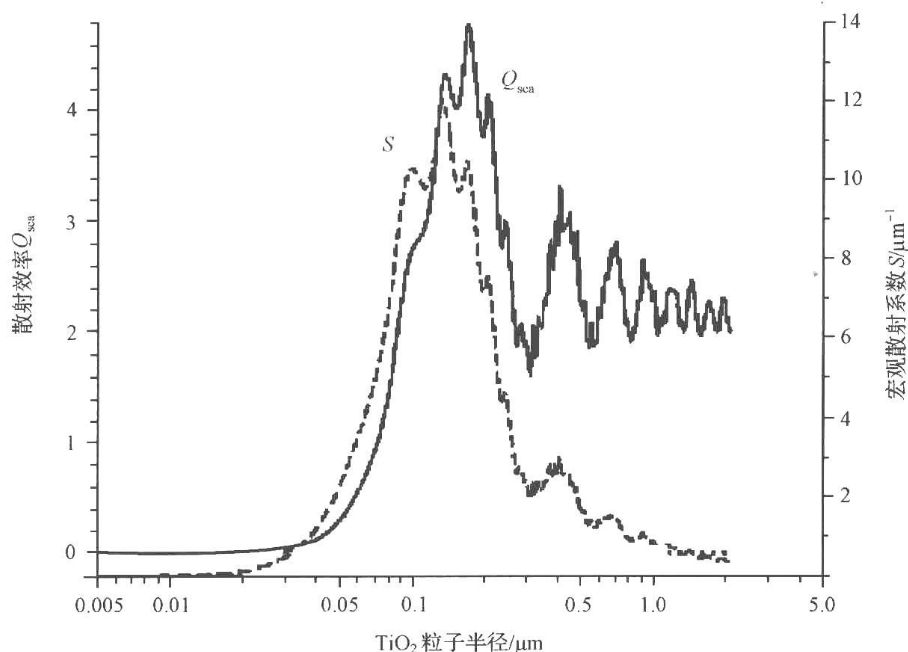


图 17.8 散射效率 Q_{sca} 和宏观散射系数 S 与 TiO_2 粒子半径的关系[30]

用 Mie 理论计算，波长 $\lambda=500$ nm，TiO_2 粒子和电解液的折射系数 n 分别为 2.5 和 1.5

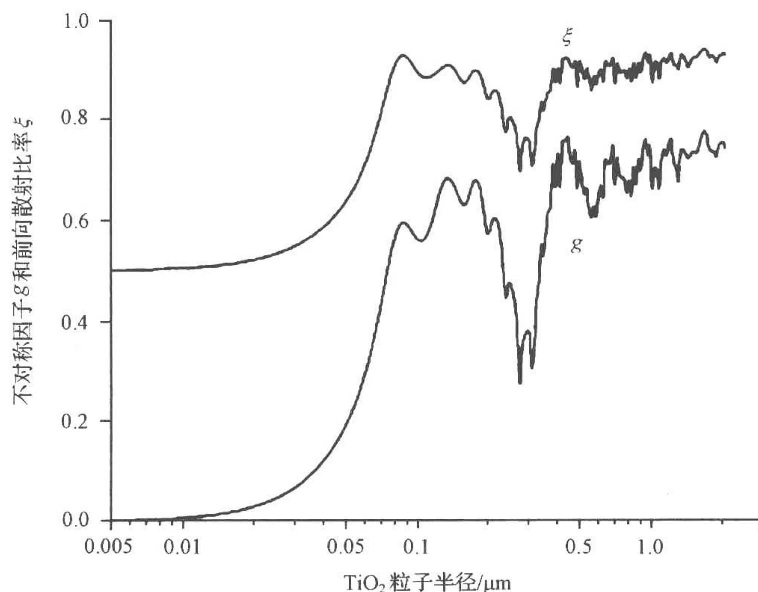


图 17.9 不对称因子 g 和前向散射比率 ξ 与 TiO_2 粒子半径的关系[30]

用 Mie 理论计算，波长 $\lambda=500$ nm，TiO_2 粒子和电解液的折射系数 n 分别为 2.5 和 1.5

2. 量子尺寸效应

当半导体粒子尺寸减小至等于或小于激子第一激发态的玻尔(Bohr)半径时，电子和空穴被限域在很小的势阱中，其运动在三维空间方向上受到限制，导致导带和价带能级分裂，产生能级量子化和分离的能级结构，并使带隙增加，如图 17.10 所示。由此产生了量子限域效应（量子尺寸效应）、介电限域效应等体材料所不具备的光学和电学性质。

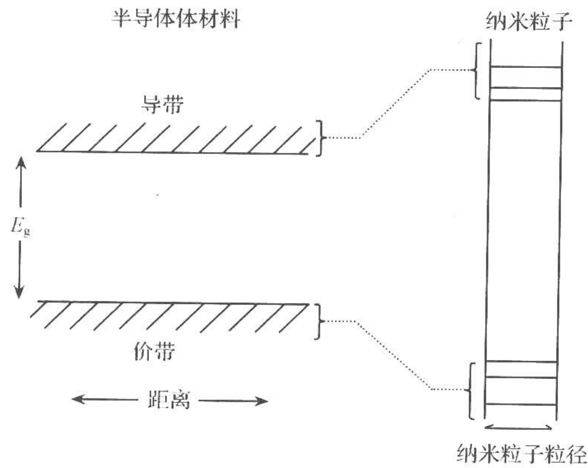


图 17.10　半导体体材料与对应的纳米粒子的能带结构

激子的玻尔半径表示为[31]

$$r_B = \frac{h^2\varepsilon}{q^2}\left[\frac{1}{m_e^{eff}} + \frac{1}{m_h^{eff}}\right] \tag{17-28}$$

式中，h 为普朗克常量；q 为电子电量。由于激子的玻尔半径（r_B）取决于半导体材料的介电常数（ε）和电子及空穴的有效质量（m_e^{eff} 及 m_h^{eff}），因此不同半导体纳米材料的激子玻尔半径是不同的，例如，r_B(CdS) = 3 nm，r_B(CdSe) = 5.4 nm，r_B(ZnSe) = 4.5 nm。不同玻尔半径的半导体纳米粒子，产生量子限域效应的临界尺寸也不相同。

为计算半导体纳米粒子激发态电子能级，曾提出一些理论近似方法，如有效质量近似模型（EMA）[32,33]、经验的赝势法（EPM）[34]、有效键级法（EBOM）[35]、紧束缚近似法（ETBM）[36]等。根据 Brus 的有效质量近似模型，半导体粒子半径为 R 的激子第一激发态的能量用近似式表示为[33,37]

$$E(R) = E_g(R = \infty) + \frac{h^2\pi^2}{2R^2}\left[\frac{1}{m_e^{eff}} + \frac{1}{m_h^{eff}}\right] - \frac{1.8q^2}{\varepsilon R} \tag{17-29}$$

式中，R 为粒子半径；公式中的第一项是体材料的带隙；第二项是电子和空穴的附加量子限域能；最后项是电子、空穴的库伦相互作用能。从式(17-29)中看出第二项使 $E(R)$ 增大，而最后项使 $E(R)$ 减小。对粒子半径很小的纳米粒子，第二项成为主要项，最终使 $E(R)$ 大于 $E_g(R=\infty)$。表明半导体纳米粒子的带隙随粒子半径的减小而增加。不同半导体纳米粒子的带隙随粒子半径减小的趋势是不同的，如 GaAs 的带隙随粒子半径的减小而增加比 CdS 显著，这是因为半导体纳米材料的介电常数和载流子有效质量不同所造成的[38]。另外，Wang 等提出紧束缚模型表示了激子激发态能量与纳米粒子尺寸的关系[36]：

$$E = \left[E_g^2 + \frac{2hE_g\left(\frac{\pi}{R}\right)^2}{\mu}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{17-30}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^{eff}} + \frac{1}{m_b^{eff}}$$

$1/\mu$ 为电子和空穴的折合质量。有效质量近似模型和紧束缚模型都是近似的方法，将计算的结果与实验结果对照，发现都存在一定的偏差，但对半径很小的半导体纳米粒子用紧束缚模型计算的结果更接近实验值[36]。

半导体纳米粒子的量子尺寸效应导致带隙增大，在吸收光谱中表现为吸收带边的蓝移。从图17.11的CdSe纳米粒子的吸收光谱，看到CdSe纳米粒子的吸收带边随粒子尺寸的减小而明显蓝移，并且出现了体材料在室温下难以见到的激子吸收峰[39]。当半导体纳米粒子尺寸减小时，由于电子和空穴波函数空间重叠部分增加，电子和空穴激子相干运动加强，使激子振动增强。同时电子和空穴的束缚能增大，导致在室温下出现激子吸收峰，而且随着粒子尺寸的减小，激子吸收峰得到明显的增强。

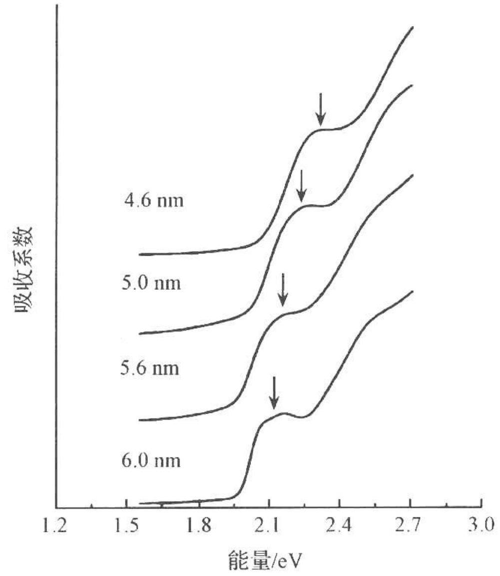


图17.11　CdSe纳米粒子吸收光谱中的量子尺寸效应

与带边吸收相似，半导体纳米粒子发光性质也存在量子尺寸效应。半导体纳米粒子的吸收带边随粒子尺寸减小发生蓝移，其荧光峰峰位也随之蓝移。除此之外，半导体纳米粒子的发光性质与粒子的尺寸分布(分散度)和粒子的表面性质密切相关。粒子的尺寸分布主要影响荧光峰的峰宽，粒子尺寸分散度小产生的荧光峰较窄，而粒子尺寸分散度大则使荧光峰加宽。通常情况下，半导体纳米粒子的比表面积大，其表面性质和状态对纳米粒子的发光性质有很大影响。如粒子表面存在能级位于带隙中的缺陷表面态，可以成为捕获电子或空穴的陷阱，直接影响电子和空穴通过带隙复合产生的荧光峰的峰强和峰位。因此，发光性质分析是研究半导体纳米粒子表面复合的重要手段。

17.3.2　电学性质

1. 空间电荷层和带弯

Albery等推导了半导体球形粒子空间电荷层中电压分布[40]：

$$\phi_{SC}=\frac{kT}{6q}\left(\frac{r-(r_0-W)^2}{L_D}\right)^2\left(1+\frac{2(r_0-W)}{r}\right) \tag{17-31}$$

$$L_D=\left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2q^2 N_0}\right)^{0.5}$$

式中，ϕ_{sc}是空间电荷层的电压降；L_D是Debye长度；N_0是解离的杂质浓度；W是空间电荷层的宽度；r_0和r分别是粒子表面到中心和到某处的距离。对于半导体大粒子其体内总电压降为

$$\phi_{SC}=\frac{kT}{2q}\left(\frac{W}{L_D}\right)^2 \tag{17-32}$$

而对于半导体纳米粒子体内总电压降则为

$$\phi_{SC}=\frac{kT}{6q}\left(\frac{r_0}{L_D}\right)^2 \tag{17-33}$$

从式(17-33)看出半导体纳米粒子的电压降很小，为增加从粒子表面到中心的电压差，需要增大掺杂杂质的浓度，如在TiO_2粒子内($r_0=6$ nm)得到50 mV的电压降时，解离的

受主杂质浓度必须达到 $5\times10^{19}\,cm^{-3}$[41]。图 17.12 是 n-型半导体粒子的费米能级与电解液的氧化还原电位达到平衡时形成的空间电荷层。从图上看到，小粒子的带弯很小，费米能级近似地位于禁带的中央。

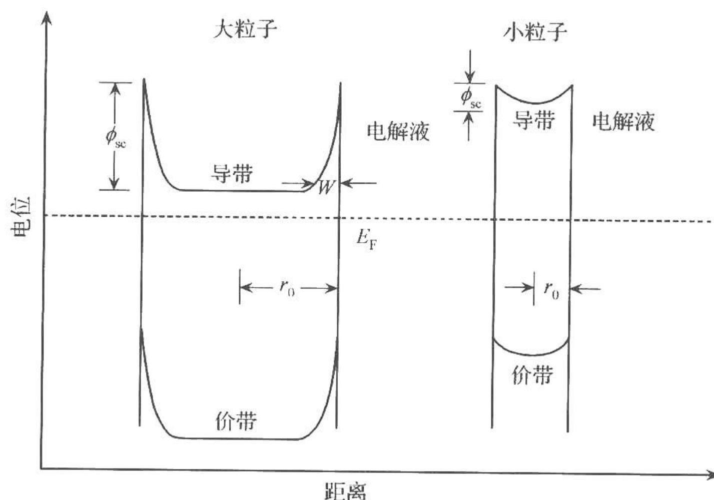


图 17.12　n-型半导体粒子/电解液界面的空间电荷层

2. 光生载流子的分离和表面捕获

半导体纳米粒子的电压降很小，光生载流子的分离不同于半导体体材料在空间电荷层电场下的电荷分离，主要是通过扩散。光激发半导体纳米粒子产生的载流子，其中一部分进行本体复合，另一部分未复合的载流子从纳米粒子内部向表面扩散，由于纳米粒子半径很小，载流子很快到达表面。在大多数的情况下，扩散至表面的载流子首先进行快速的表面捕获反应。半导体纳米粒子的比表面大，粒子表面存在大量缺陷、表面态以及从电解质中吸附的活性物质，它们快速捕获扩散到达粒子表面的载流子（空穴或电子），产生表面捕获空穴或表面捕获电子[42]，使光生载流子达到有效分离。

如吸附在粒子表面的活性物质捕获从粒子内部扩散至表面的空穴或电子：



$$\text{半导体纳米粒子} + h\nu \longrightarrow e + h^+$$



$$h^+ + D \longrightarrow D^{\dagger}$$



$$e + A \longrightarrow A^{\bar{\cdot}}$$

D 和 A 分别是吸附在粒子表面的活性给体和受体分子，$D^{\dagger}$ 和 $A^{\bar{\cdot}}$ 分别是给体阳离子自由基和受体阴离子自由基，代表表面捕获空穴和表面捕获电子。

另一种情况是从粒子内部扩散至表面的空穴或电子被表面上存在的大量缺陷、表面态捕获。如纳米 TiO_2 粒子表面键合的氢氧化物 $>Ti^4OH$ 迅速捕获空穴或电子，生成表面捕获空穴 $[>Ti^4OH\cdot]^+$ 和表面捕获电子 $[>Ti^3OH]$[43]。



$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow e + h^+$$



$$h^+ + > Ti^4OH \longrightarrow [> Ti^4OH^{\cdot}]^+$$



$$e + > Ti^4OH \longrightarrow [> Ti^3OH]$$

表面捕获光生载流子一般是皮秒级的超快过程[42,43]。光生载流子从粒径非常小的纳米粒子内部扩散很快到达表面，到达粒子表面的载流子迅速地被捕获，导致产生很高的

电荷分离效率，可以使光诱导界面电荷转移反应的量子产率趋近于 1。但是，由于存在表面捕获空穴和表面捕获电子与光生电子和光生空穴的逆向复合反应，因此实际上量子产率低于 1[41]。

17.4 半导体光电化学电池

17.4.1 光能转换为电能的光电化学过程

光电化学转换太阳能为电能是通过以半导体电极/电解液/惰性对电极组成的光电化学电池来实现的。光电化学电池的光电转换工作原理如图 17.13 所示，半导体电极（n-型或 p-型）吸收大于禁带能隙的太阳光能，产生电子-空穴对，在空间电荷层电场的作用下分离电荷，分离的电子和空穴向相反方向移动，少数载流子（n-型是空穴、p-型是电子）向半导体表面转移，多数载流子（n-型是电子、p-型是空穴）则向半导体电极体相转移，并通过外电路转移至对电极。电解液是含有一种氧化还原组分的可逆体系。到达半导体电极/电解液界面的少数载流子与电解液中的氧化还原组分进行光氧化或光还原反应，而转移到对电极/电解液界面的多数载流子进行对应于半导体电极/电解液界面光氧化或光还原反应的逆向反应。化学组成不变，自由能不变（$\Delta G=0$）。半导体电极吸收光能的唯一结果是产生了光电压和光电流。这种由半导体电极吸收光能，通过电解液中的电化学氧化还原可逆反应转换为电能的光电化学电池，称为再生光电化学电池或电化学光伏电池。

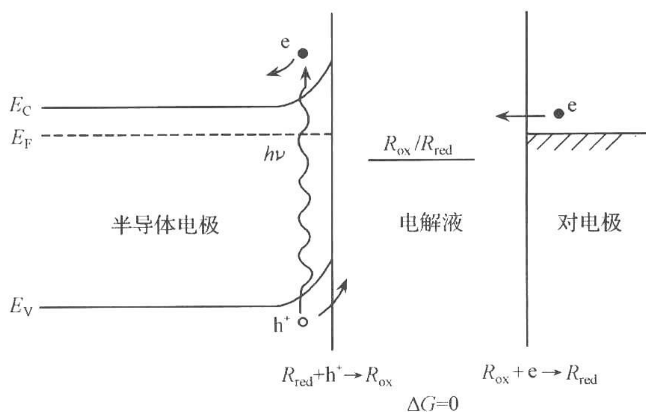


图 17.13 再生光电化学电池的光电转换工作原理

R_{ox}和 R_{red}分别代表电解液中的氧化和还原组分

为获得能量转换效率高和长期稳定性能好，再生光电化学电池需满足以下要求[44]：

(1) 半导体电极的带隙 E_g 应接近利用太阳能的最佳带隙（1.1～1.3 eV）[45]。

(2) 无论是在暗态和光照下，半导体电极在电解液中应有良好的稳定性能。

(3) 根据半导体的吸收系数调节半导体的掺杂浓度，使绝大部分的光能吸收在空间电荷层内。过高的掺杂浓度造成空间电荷层的厚度减小，使光能吸收在空间电荷层外，从而增加本体复合，过低的掺杂浓度会增大半导体体相的欧姆降，导致转换效率降低。

(4) 选择电解液的氧化还原电位位于半导体的导带和价带之间，并使半导体电极的导带和价带能级与电解液的氧化还原电位相互匹配。对于 n-型半导体满足平带电位 E_{fb} 尽量负，电解液的氧化还原电位 E_{redox} 尽量正，p-型半导体电极的平带电位 E_{fb} 尽量正，电

解液的氧化还原电位 E_{redox} 尽量负，使输出光电压达到最大。

(5) 电解液中的氧化还原物质的电化学可逆性好、稳定好、电导率高，电解液有良好的透光性，不吸收大于或等于半导体电极带隙 E_g 的太阳光能。

图 17.14 表示了半导体的能级位置及电解液的氧化还原电位。

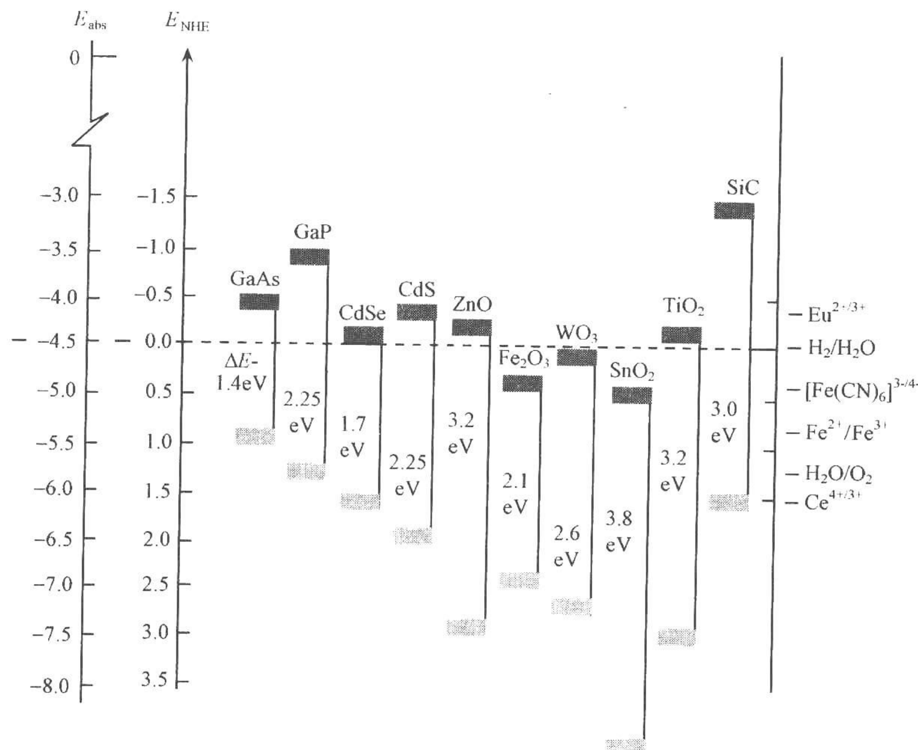


图 17.14　半导体电极的带隙、导带和价带带边能级位置及电解液的氧化还原电位[17]

17.4.2　能量转换效率

再生光电化学电池在单色光波长下入射光子转换为电子的效率，用光电流效率(incident photocurrent conversion efficiency，IPCE)表示[46]：

$$\mathrm{IPCE} = \frac{\text{产生的电子数}}{\text{入射单色光的光子数}} = \frac{1240 I_\lambda}{\lambda \rho_0} \tag{17-34}$$

式中，I_λ 为单色光下的光电流，测量不同光波长下的 IPCE，得到再生光电化学电池的光电流工作光谱，从光电流工作光谱可以了解不同光波长下的光电流效率分布。

再生光电化学电池总的电能输出功率是产生的光电流 I_p 和光电压 V_p 的乘积。光电流与半导体电极的带隙 E_g 和量子效率有关，光电压决定于界面带弯。在电池开路时产生开路光电压 V_{OC}，其最大值为

$$V_{OC}(\max) = E_{redox} - E_{fb} \tag{17-35}$$

电池闭路时产生短路光电流 I_{SC}。太阳能转换理论效率(η_{ult})可用以下公式计算[47]：

$$\eta_{ult} = \frac{V_{OC}(\max)\int_{E_g}^{\infty} A(E)N(E)\mathrm{d}E}{\int_0^{\infty} EN(E)\mathrm{d}E} \tag{17-36}$$

式中，$A(E)$为半导体的吸收系数；$N(E)$为入射光子的通量密度。太阳能最大理论效率

与 E_g 和 $E_{redox}-E_{fb}$ 的变化关系表示在图 17.15 中[44,48]，根据半导体电极的 E_g 和光电池的最大开路光电压，从图中的曲线可知该光电池的理论转换效率和如何通过调整 E_g 和 $E_{redox}-E_{fb}$，使光电池获得高转换效率。

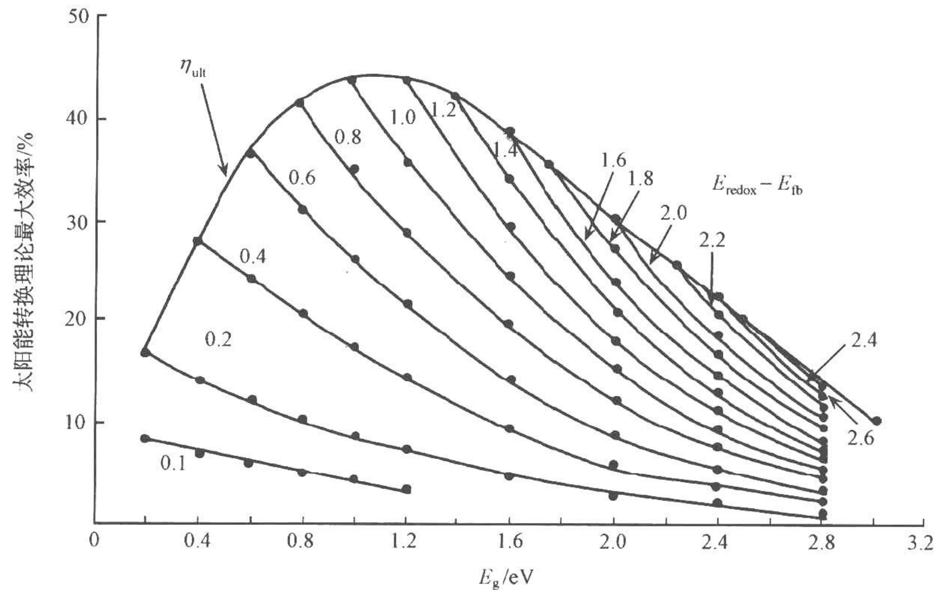


图 17.15　太阳能转换最大理论效率(AM 1)与 E_g 和 $E_{redox}-E_{fb}$ 的关系[44,45,48]

图 17.16 是光电流 - 光电压关系曲线，反映了光电池的输出功率特性。曲线上的最大功率 P_{max} 表示 $I_p \times V_p$ 达到最大值，代表电池光能转换最佳的工作位置。从图中比较的不同功率曲线可以了解，在 I_{SC} 和 V_{OC} 相同的情况下，由于光电流-光电压变化关系的特征不同，最大功率 P_{max} 点的位置发生变化。光电池不同的输出功率特性可用填充因子(FF)来表征，FF 的定义为

$$FF = \frac{(I_p V_p)_{max}}{I_{SC} V_{OC}} \tag{17-37}$$

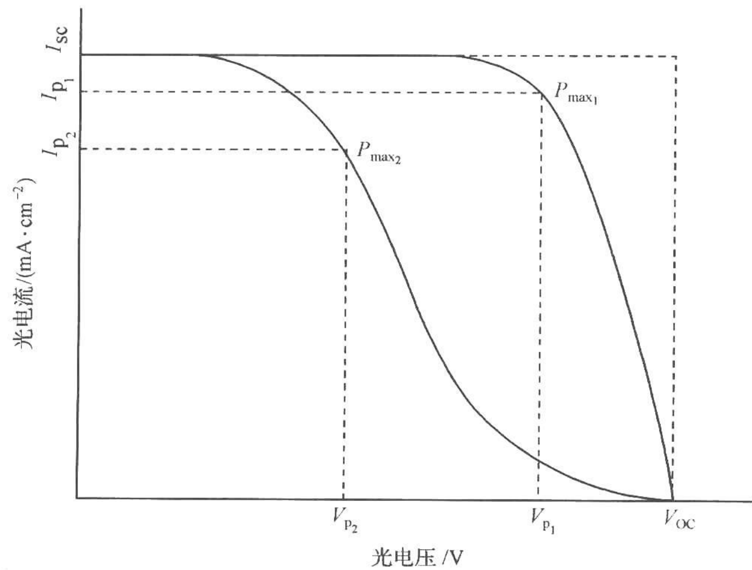


图 17.16　光电化学电池的功率特征曲线

在理想情况下 $FF=1$,但是由于半导体和电解液的欧姆降,对电极过电位以及界面电荷复合等因素的影响,实际上 $FF<1$。因此,从光电流-光电压关系曲线可以计算光电池的能量转换效率:

$$\eta=\frac{\text{电能输出功率}(p_{\max})}{\text{光能输入功率}}=\frac{(I_{\mathrm{p}}V_{\mathrm{p}})_{\max}}{W_{\mathrm{p}}}=\frac{I_{\mathrm{sc}}V_{\mathrm{OC}}FF}{W_{\mathrm{p}}}\tag{17-38}$$

17.4.3 光稳定性能

光激发半导体电极产生的空穴和电子进行界面光氧化还原反应的同时也可能氧化和还原半导体电极本身,产生阳极和阴极光分解反应。半导体的阳极和阴极光分解反应表示为



$$\mathrm{MX}+n\mathrm{h}^{+}\longrightarrow \mathrm{M}^{n+}+\mathrm{X}$$



$$\mathrm{MX}+n\mathrm{e}\longrightarrow \mathrm{M}+\mathrm{X}^{n-}$$

在光电化学电池中半导体电极的光分解反应与界面进行的光氧化还原反应发生竞争,导致影响电化学氧化还原的可逆再生过程,使光电池稳定性能下降。Gerischer、Bard 和 Wrighton 等[49,50]提出控制半导体光分解的热力学和动力学方法,阐明了在什么情况可以避免半导体电极产生光分解反应。

从阳极光分解反应的自由能[51],可得到阳极光分解电位

$$_{p}E_{\mathrm{dec}}=\frac{\Delta G}{nF}\tag{17-39}$$

式中,n 为参加反应的电子数,同样也可得到阴极光分解电位$_{n}E_{\mathrm{dec}}$。根据阳极和阴极光分解电位与导带和价带带边的相对能级位置,可以判断半导体电极产生光分解反应的情况。图 17.17 表示 4 种典型情况。其中,(a) $_{n}E_{\mathrm{dec}}$和$_{p}E_{\mathrm{dec}}$位于禁带能隙外,半导体电极不产生阳极光分解和阴极光分解反应,因此是热力学稳定的;(b) $_{n}E_{\mathrm{dec}}$和$_{p}E_{\mathrm{dec}}$位于禁带能隙内,半导体电极会产生阳极光分解或阴极光分解反应,热力学不稳定;(c) $_{n}E_{\mathrm{dec}}$位于禁带能隙外,$_{p}E_{\mathrm{dec}}$位于禁带能隙内,表示半导体电极不产生阴极光分解反应,但会产生阳极光分解反应;(d) $_{p}E_{\mathrm{dec}}$位于禁带能隙外,$_{n}E_{\mathrm{dec}}$位于禁带能隙内,表示半导体电极会产生阴极光

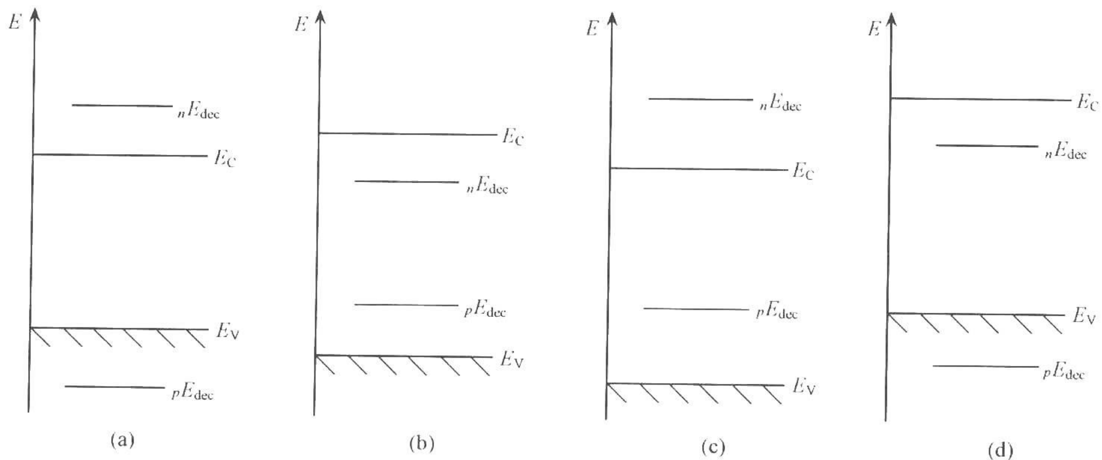


图 17.17 半导体电极产生光分解反应的 4 种不同情况

$_{p}E_{\mathrm{dec}}$和$_{n}E_{\mathrm{dec}}$分别为阳极和阴极光分解电位

分解反应，而不产生阳极的光分解反应。对于(b)、(c)和(d)的3种情况，还可以通过界面光氧化还原反应与光分解反应的动力学竞争来抑制光分解反应。如抑制(b)和(c)中的阳极光分解反应，可以通过选择电解液的氧化还原组分使其氧化还原电位比${}_{\mathrm{p}}E_{\mathrm{dec}}$负，并使电解液中氧化还原组分的浓度足够高，导致空穴的界面光氧化反应有足够快的反应速度，与阳级光分解反应进行动力学竞争，从而有效地抑制它们的阳极光分解。对于抑制(b)和(d)中的阴极光分解，则选择电解液氧化还原组分的氧化还原电位比${}_{\mathrm{n}}E_{\mathrm{dec}}$正，同样通过电子界面光还原反应与阴极光分解反应的动力学竞争，使阴极光分解得到有效抑制。图17.18给出了半导体电极的光分解电位及其相对于导带和价带的带边能级位置。

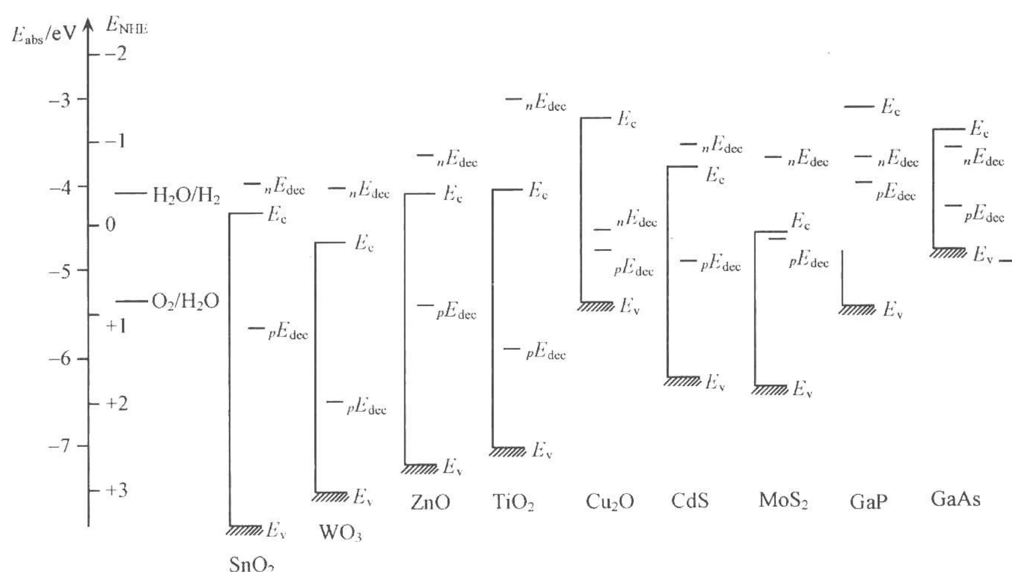


图17.18 半导体电极在电解液(pH=7)中的光分解电位相对于导带和价带带边能级位置[19]

17.5 纳晶半导体光电化学电池

以纳晶半导体为光电极的光电化学电池，其主要的特点是利用半导体纳晶粒子的光学和电学的基本特性实现光能-电能的转换。将半导体纳米粒子烧结或直接电沉积、化学沉积在导电基底上，使粒子与粒子间，粒子与基底间有良好的电接触，形成具有导电通道的纳晶半导体薄膜电极。这种由半导体纳晶粒子和其聚集体组成的纳晶薄膜电极具有网络状的多孔结构，并由此产生不同于体材料电极的一系列特性。例如，量子尺寸效应，表现为能隙增大，光谱蓝移[52,53]；光散射效应，使光能吸收效率增强[30,54,55]。纳晶薄膜的比表面很大，其表面粗糙度(真实表面积与表观表面积之比)可达1000(膜的厚度为10 μm)，导致采光效率增高和界面电荷转移反应的过电位降低。纳晶薄膜电极的多孔性使电解液能渗透至整个膜内，并与几乎所有的晶粒充分接触。光生电荷的界面电荷转移是在与电解液接触的晶粒界面进行，因此晶界复合效应对光电池转换效率的影响不如体材料电极重要，量子产率甚至随晶粒尺寸减小而增大[52]。除此以外，纳晶薄膜电极的多孔网络结构对光诱导的电荷分离、电子输运、界面电荷转移反应动力学、电解质的扩散动力学和膜内电场分布等方面都有重要的影响，从而出现了不同于半导体体材料电极的光电

转换机制。目前研究的半导体材料的纳晶薄膜包括TiO_2[48,56]、ZnO[57~60]、CdSe[52,53]、CdS[52,61]、WO_3[62]、Fe_2O_3[63]、SnO_2[57]、Nb_2O_5[57]、Ta_2O_5[57]、GaP[64,65]和 SiC[66]等。不仅在光能转换方面展现了应用前景，而且在发展光电器件上也有一定的潜力。

17.5.1 半导体纳晶薄膜电极的光电化学性能

1. 光生电荷的分离和界面电荷转移

半导体纳晶薄膜在光电化学电池中作为光电极，其光电化学行为与体材料电极不同。纳晶薄膜电极通过多孔网络渗透电解液直到导电基底，使电解液与晶粒充分接触。在光的照射下，每个晶粒吸收光能，产生电子－空穴对。光生电荷的分离，主要决定于界面电荷转移动力学过程。如果其中的一种电荷，假定是空穴，快速进行电解液界面电荷转移反应，另一种电荷即电子就很快向导电基底移动而产生光电流。图 17.19 描述半导体纳晶薄膜电极光生电荷的分离和界面电荷转移过程。由图中可以看到，在光的作用下，纳晶粒子吸收光能产生电子－空穴对，当空穴进行的界面电荷转移反应速度大于电子－空穴复合反应速度时，光生空穴直接向晶粒接触的电解液界面转移，光生电子则向导电基底转移。在电子向导电基底移动过程中经过一些晶粒和晶界，导致与空穴发生复合。当膜厚增加时电子与空穴复合的概率将会增大。因此减小纳晶薄膜电极的膜厚，可以有效降低复合的概率。研究 TiO_2、CdS 和 CdSe 纳晶薄膜电极的电荷分离过程，发现根据晶粒的大小，通过优化可以得到各自的最佳膜厚，使复合损失大大降低，从而获得很高的量子产率[67,52]。

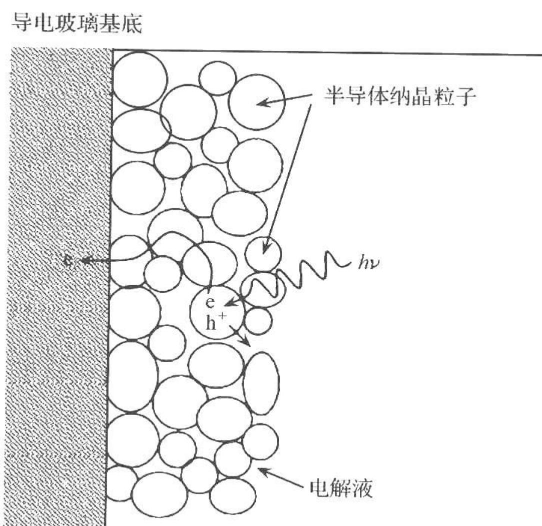


图 17.19 半导体纳晶薄膜的光生电荷产生、分离和界面电荷转移过程

半导体纳晶薄膜具有本征半导体的性质，在电解液中产生 n-型或 p-型光电极的行为，不同于体材料电极决定于材料的掺杂，而是取决于空穴或电子的界面转移反应的动力学过程。如果空穴优先向电解液转移，产生 n-型光电极行为。而电子优先向电解液转移，则产生 p-型光电极行为。决定哪种载流子优先进行界面电荷转移，则与电解液的性质和半导体纳晶薄膜电极表面的电催化特性有关[52]。

2. 电场分布和电子输运特性

由于粒子尺寸小和掺杂浓度低，半导体单个纳晶粒子从中心到表面没有显著的电压降[68,41]。因此曾经认为由纳晶粒子组成半导体纳晶薄膜电极的电场作用可以加以排除[69,70]，但是进一步用电反射光谱、电化学阻抗谱等研究发现，半导体纳晶薄膜电极存在的电场是分布在纳晶薄膜/导电基底界面附近[71~74]。图 17.20 表示半导体纳晶薄膜电极在无光照情况下，导电基底/纳晶薄膜/电解液界面的能级位置。可以看到在纳晶薄膜/导

电基底界面附近的电场作用下，产生电位降使费米能级向下移动，导带向下弯曲。而在纳晶薄膜/电解液界面，费米能级与电解液的氧化还原电位处于平衡，导带是平的。这与体材料的平面电极的情况是相反的。用理论模型计算纳晶薄膜电极电场分布，结果与实验结果完全一致，从理论模型计算可进一步得到电场强度和空间分布范围[75]。

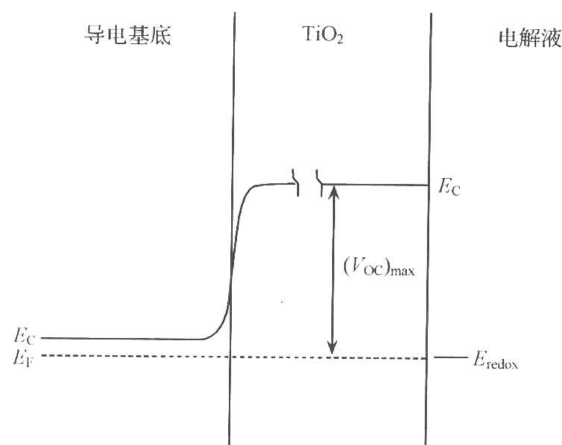


图 17.20　在暗态下导电基底/纳晶薄膜/电解液界面的电场分布和能级位置

半导体纳晶薄膜电极的光电流和光电压的瞬态响应速度很慢，时间常数是在毫秒－秒时间范围，这主要是由电子在半导体纳晶薄膜电极中的输运特性造成的[76,77]。半导体纳晶薄膜电极的多孔网络结构特性对电子在膜内的输运产生很大影响。纳晶晶界上存在不同能量分布的界面态可成为捕获电子的陷阱，电子在输运过程中会被界面态捕获，然后在热的作用下重新回到导带，进行热释放，释放的电子再继续输运。电子在膜内的这种输运机制称为捕获－捕获释放机制。另外，纳晶薄膜非常大的表面积，存在着大量的表面态，表面态作为表面复合中心使电子在输运过程中与空穴进行复合，这也会影响电子输运特性。由此看来光生电子在膜内的捕获－捕获释放的输运机制和表面复合，对电子在膜内的输运起着非常重要的作用。

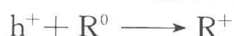
图 17.21 表示纳晶 TiO_2 薄膜电极的光生电子在膜内的输运过程[77,78]：

(1) TiO_2 纳晶薄膜电极在光的作用下，吸收大于 E_g 的光能产生电子和空穴，



$$TiO_2(h\nu) \longrightarrow .e + h^+$$

(2) 光生空穴被表面态 R^0 捕获，产生表面捕获空穴 R^+，



$$h^+ + R^0 \longrightarrow R^+$$

(3) 表面捕获空穴与电解液进行界面电荷转移，



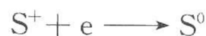
$$R^+ + Red \longrightarrow R^0 + Ox$$

(4) 电子与表面捕获空穴进行复合，



$$e + R^+ \longrightarrow R^0$$

(5) 电子被带隙间的界面态 S^+ 捕获和捕获释放，



$$S^+ + e \longrightarrow S^0$$

(6) 在费米能级梯度下电子向导电基底转移。

因此，半导体纳晶薄膜电极的光生电子在膜内的输运是通过捕获－捕获释放和表面复合而进行的。用此电子输运机制模型计算电子的输运速度发现与光强也就是与电子浓度有关，并得到了实验的证实[78]。这与体材料电极的自由电子在电场下进行迁移的输运机制是完全不同的。此外，纳晶薄膜的晶粒晶界上的结构变形，会增加电子与晶格的散射，使电子的迁移率降低。因而最终导致纳晶薄膜电极的电子输运速度大大低于体材料电极的电子输运速度。

3. 电解液在纳晶薄膜内的扩散行为

纳晶半导体光电化学电池中电解液的离子扩散，包括了离子在电解液体相中的扩散

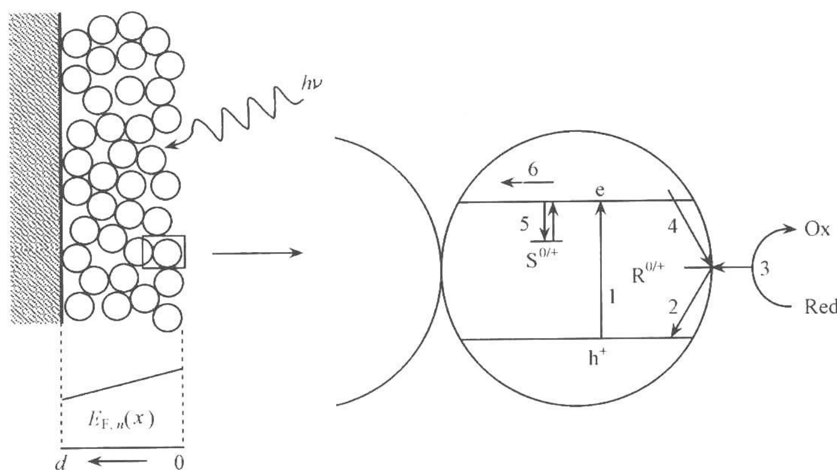


图 17.21　TiO_2 纳晶薄膜电极在光照下光生电子的输运机制[78]

$R^{0/+}$ 为表面态；$S^{0/+}$ 为带隙间的界面态；$E_{F,n}(x)$ 为电子在膜内的费米能级

和渗透进入半导体纳晶薄膜电极多孔网络结构的电解液中离子扩散。因此，离子的扩散行为不仅与电解液性质有关，而且涉及半导体纳晶薄膜电极多孔网络结构的影响[79～82]。纳晶薄膜电极多孔网络结构影响离子扩散行为，不单是由于多孔网络结构的有效空间减少，即多孔率 P 的影响，而且还与多孔网络结构的许多特性有关，如晶粒尺寸、几何形状等。多孔网络结构这些特性的综合影响可能增加了离子有效扩散路径，结果导致电解液渗透进入纳晶薄膜电极多孔网络结构中的离子扩散系数 D_{eff} 小于电解液体相中的离子扩散系数 D_b[83]。多孔网络结构特性对离子扩散的影响可用结构因子 q_m 和多孔率 P 表示 $D_{eff}=PD_b/q_m$。据实验和理论计算，q_m 的数值取决于多孔网络的结构特性，为 1.25～1.85[84,85]。由于 D_{eff} 比 D_b 小，因此认为多孔网络结构中电解液的离子扩散是控制纳晶半导体光电化学电池质量传递过程并限制电池能量输出的主要因素。

纳晶半导体光电化学电池中电解液的离子扩散过程对光电池能量输出的影响可用扩散极限电流密度来描述[78]，假定氧化态离子向阴极的扩散是扩散决定过程，从氧化态离子的扩散极限电流密度可以了解光电池可能达到的最大电流密度。由于多孔网络结构中电解液的离子扩散控制电解液离子扩散过程，因此氧化态离子的扩散极限电流密度可用多孔网络结构中电解液的氧化态离子扩散系数来表示[82,83]：

$$I_{\lim,C}=\frac{6D_{ox,eff}FC_{ox}^{0}}{L}\tag{17-40}$$

$$D_{ox,eff}=\frac{D_{ox,b}P}{q_m}$$

式中，$D_{ox,b}$ 和 $D_{ox,eff}$ 分别为电解液体相和纳晶薄膜电极多孔网络结构中电解液的氧化态离子扩散系数；L 为纳晶半导体薄膜电极的膜厚；F 为法拉第常量。式(17-40)表示了纳晶半导体光电化学电池中电解液的离子扩散特性。如果氧化态离子的扩散极限电流密度小于纳晶半导体薄膜电极产生的光电流密度，光电池总的光电流密度就会被离子的扩散行为限制，使电能输出功率减小，导致转换效率降低。只有当氧化态离子的扩散极限电流密度大于纳晶薄膜电极产生的光电流密度时，光电池总的光电流密度才会不受离子扩散行为的影响。但是即使扩散极限电流密度大于纳晶薄膜电极产生的光电流密度时，由于

离子扩散而产生的浓差极化(浓度过电位),特别是阴极(对电极)反应过程产生的浓度过电位,仍会导致填充因子减小,光电压下降,使光电池的转换效率降低[83]。从 Nernest 方程可得到以下阴极电极反应的浓度过电位[79]:

$$n_{ox}O_{ox} + ne \longrightarrow n_{red}R_{red}$$

$$\eta_C = \frac{RT}{nF}\ln\left[\left(\frac{C_{ox}^c}{C_{ox}^0}\right)^{n_{ox}}\left(\frac{C_{red}^0}{C_{red}^c}\right)^{n_{red}}\right] = \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{1-\dfrac{I}{I_{lim,C}}}{\left(1+\dfrac{n_{red}}{n_{ox}}\dfrac{C_{ox}^0}{C_{red}^0}\dfrac{D_{ox,eff}}{D_{red,eff}}\dfrac{I}{I_{lim,C}}\right)^{\frac{n_{red}}{n_{ox}}}}\right] \tag{17-41}$$

式中,C_{ox}^c 和 C_{red}^c 分别为阴极表面附近的氧化态离子和还原态离子的浓度;C_{ox}^0 和 C_{red}^0 分别为氧化态离子和还原态离子的初始浓度;$D_{red,eff}$ 为纳晶薄膜电极孔内电解液中还原态离子的扩散系数。

在光电池实际工作时,$\dfrac{C_{red}^0}{C_{ox}^0}$,$\dfrac{D_{red,eff}}{D_{ox,eff}}$ 是固定的,由式(17-41)可以了解浓度过电位与氧化态离子的扩散极限电流密度的相互关系。在电流 I 一定的情况下,浓度过电位将随 $I_{lim,C}$ 的增大而下降。因此应尽可能增大 $I_{lim,C}$,使浓度过电位降至最低。

17.5.2 半导体纳晶薄膜电极的光谱敏化

1. 有机光敏染料的光谱敏化

用吸收可见光的有机光敏分子来拓宽宽禁带半导体电极的可见光光谱响应范围,使其能高效利用太阳可见光能,是光电化学电池提高光电转换效率和工作寿命的非常有效技术途径。通常情况下,只有吸附在半导体电极表面的有机光敏分子,才能与半导体电极进行光诱导下的电荷转移反应,产生光敏化作用。由于单个分子占据的面积比光学吸收截面大得多,因此,吸附在平面电极上的单层染料分子只能吸收很少部分的光能,光电化学电池的光电转换效率很低。如果吸附多层染料分子,光生电荷的分离效率降低,使量子产率随染料分子吸附层数的增加而下降[86],因此,有机光敏分子敏化半导体平面电极没有取得明显的效果。用半导体纳晶薄膜电极取代平面电极,可以克服上述采光效率低的问题。由纳晶粒子组成的半导体纳晶薄膜电极具有非常大的比表面,吸附单层染料分子,可以实现高效采集太阳光能,使光电化学电池的光电转换效率获得很大的提高。例如,用有机光敏染料——联吡啶钌衍生物(N3)敏化 TiO_2 纳晶薄膜电极,其单层吸附量 c 为 2×10^{-4} mol · cm^{-3},最大吸收的光学截面 σ 为 $1\times10^7\sim2\times10^7$ cm^2 mol^{-1},有机光敏染料的吸收系数 $\alpha(\alpha=\sigma c)$ 为 $2\times10^3\sim4\times10^3$ cm^{-1},其吸收长度 $1/\alpha$ 达到 2.5～5 μm。对于膜厚 L 为 6 μm 的 TiO_2 纳晶薄膜电极,采光效率 LHE [$LHE(\lambda)=1\sim10^{-\alpha L}$]可达到 90%以上[87]。进一步在纳晶薄膜中掺入粒径为 100～400 nm 的 TiO_2 纳晶粒子,利用纳晶大粒子的散射光效应,增加光子的传输路径使其超过膜的厚度,这样可以增加采集有机光敏染料在吸收截面较小的光谱区域的光子,使光谱敏化效率提高[26]。

有机染料敏化 TiO_2 纳晶薄膜太阳能电池是研究最广泛的纳晶半导体光电化学电池[88]。该电池是由平均粒径 20～25 nm 纳晶粒子组成的 TiO_2 纳晶薄膜电极为工作电极,表面吸附单层有机光敏染料——联吡啶钌衍生物(N3)进行光谱敏化。用载铂的导电

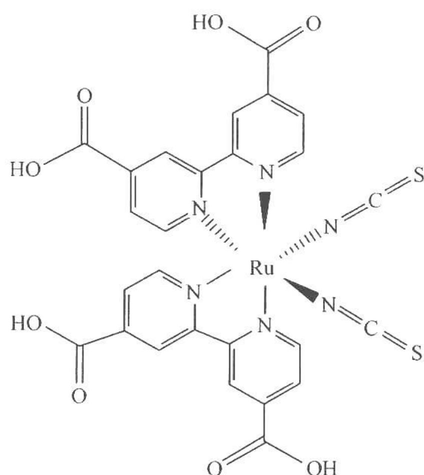


图 17.22　联吡啶钌衍生物的分子结构(N3)

玻璃作为对电极,电解液是含有氧化还原离子 I^-/I_3^- 的有机溶剂、离子液体或导电高分子聚合物等。联吡啶钌衍生物(N3),分子结构见图 17.22,作为敏化 TiO_2 纳晶薄膜电极的有机染料,其独特性能是可见光吸收范围宽,相对长的激发态寿命,并有优良的电化学性质和化学稳定性[48]。特别是分子中存在羧酸功能基团与 TiO_2 纳晶表面产生强相互作用,使有机染料分子在 TiO_2 纳晶电极表面自动形成单层吸附,并在决定吸附分子的构型上起重要作用。

纳晶 TiO_2 太阳能电池的工作原理是由吸附在 TiO_2 纳晶薄膜电极表面上的单层有机光敏染料吸收太阳光能,有机光敏染料——联吡啶钌衍生物(N3)的光学跃迁具有金属-配位体电荷转移(MLCT)的特性[89],因此吸收光能导致分子内的电荷转移,电子从金属钌转移到联吡啶配位体的 π^* 轨道,然后从配位体注入 TiO_2 导带。值得重视的是羧基功能基团与 TiO_2 的强相互作用,导致增强联吡啶配位体的 π^* 轨道与 TiO_2 导带的 Ti(3d)轨道的电子耦合[90],大大促进染料激发态向 TiO_2 导带快速注入电子。注入的电子在 TiO_2 纳晶膜内输运,并通过纳晶薄膜电极/导电玻璃基底界面,转移到达对电极。联吡啶钌衍生物(N3)向 TiO_2 注入电子后,迅速被电解液中 I^- 还原,而 I^- 被氧化为 I_3^-。I_3^- 扩散到对电极被转移到达的电子还原为 I^-。于是通过光诱导的电极界面氧化还原可逆反应,将太阳光能转换为电能,没有发生任何化学组分的变化。在电池闭路时外电路产生了光电流,开路时产生光电压,其最大光电压等于 TiO_2 纳晶薄膜电极的费米能级与电解液的氧化还原电位之差。

纳晶 TiO_2 太阳能电池的光电转换工作过程,如图 17.23 所示,可用以下反应式来表示:

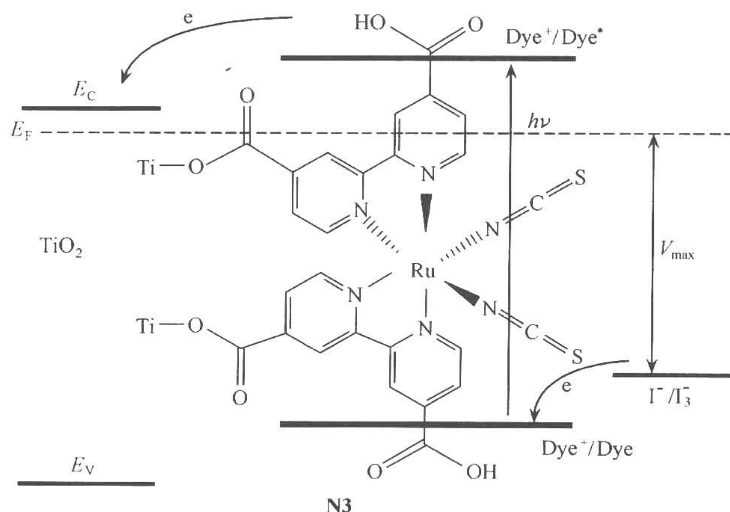


图 17.23　纳晶 TiO_2 太阳能电池的光电转换工作原理[87]

(1) $Dye + h\nu \longrightarrow Dye^*$　　有机染料(Dye)吸收光能生成染料的激发态

(2) $Dye^* \xrightarrow{k_{inj}} Dye^+ + e(TiO_2)$　　染料激发态向 TiO_2 导带注入电子,生成染料氧化态

(3) $Dye^+ + 3I^- \xrightarrow{k_b} Dye + I_3^-$　　I^- 还原染料氧化态,使染料复原再生

(4) $Dye^+ + e(TiO_2) \longrightarrow Dye + TiO_2$　　TiO_2 导带电子与染料氧化态产生复合反应

(5) $I_3^- + e(TiO_2) \xrightarrow{k_{et}} TiO_2 + 3I^-$　　TiO_2 导带电子与 I_3^- 产生暗态复合反应

从以上反应式可以看到,光电转换工作过程包括染料激发态的电荷注入、复合及界面电荷转移反应的动力学竞争过程。为获得高量子效率,除采光效率高外,还需满足界面电荷转移反应的动力学要求。即电子注入反应和染料再生反应的速度需大于电子复合反应的速度,以提高电子注入效率和收集效率。从图 17.24 表示的 TiO_2 纳晶薄膜电极/有机染料/电解液界面的动力学参数可知,染料激发态向 TiO_2 导带快速注入电子是一个超快的过程,注入速度在飞秒-皮秒级的时间范围。产生超快的注入速度主要是归因于有机染料 N3 的 2,2′联吡啶配位体与 TiO_2 导带产生的强电子耦合作用。染料激发态的飞秒・皮秒级超快电子注入速度,足以有效与其他辐射和非辐射途径的减活作用竞争,使电子注入效率提高超过 90%。注入 TiO_2 导带的电子与有机染料氧化态分子发生复合逆反应的速度在纳秒毫秒时间范围,因为金属钌的 d 轨道与 TiO_2 导带的电子耦合作用较弱,使电子的复合逆反应速度很慢,大大低于电子注入反应速度。而且染料再生反应的速度是在 10 ns 左右,这意味着在染料再生反应中染料氧化态快速被 I^- 还原。从反应动力学竞争过程进行分析,可以忽略 TiO_2 导带电子与有机染料氧化态分子进行复合的逆反应。TiO_2 导带电子与电解液中的 I_3^- 的暗态复合是反应速度在 10 ms 左右的慢过程,它可能会与电子在膜内的输运发生动力学竞争。通过在 TiO_2 纳晶薄膜电极表面吸附 4-特丁基吡啶等吡啶衍生物,可以非常有效地抑制暗态复合反应,使电子收集效率得到明显提高[48,91~93]。

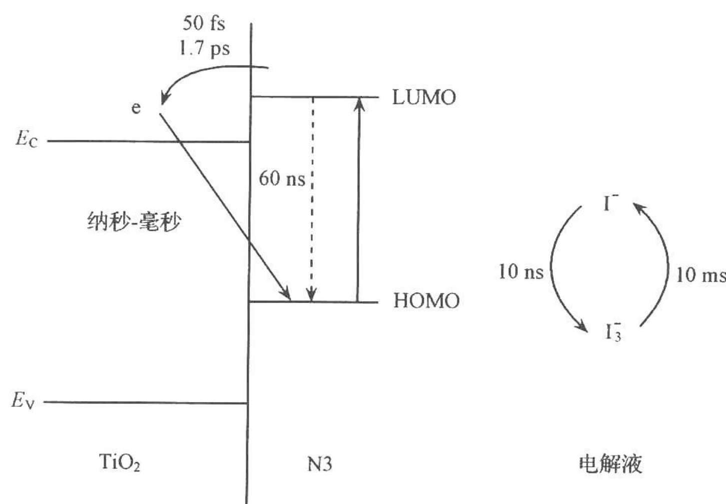


图 17.24　TiO_2 纳晶电极/有机染料(N3)/电解液界面电荷转移反应的动力学参数[90]

如上所述,以联吡啶钌敏化 TiO_2 纳晶薄膜电极的纳晶半导体光电化学电池,由于采光效率高,及电子注入和染料再生的超快速过程,产生电荷分离在飞秒-纳秒和电荷复合在毫秒时间范围的动力学特性,最终使单色光的光电流效率在波长 480~600 nm 范围超

过 80%,510～570 nm 范围达到 85%～90%[48]。获得光电转换效率接近 12%,展现了诱人的应用前景。

2. 半导体量子点的光谱敏化

半导体量子点即能级量子化的半导体纳米粒子可以取代有机光敏染料,对半导体纳晶薄膜电极进行光谱敏化。半导体量子点用于敏化半导体纳晶薄膜电极具有一些独特性质优于有机光敏染料。例如,量子点的带隙易于通过改变量子点的尺寸进行调节,因此可以剪裁其光学性质,有利于高效采集光能,量子点的导带和价带相对于半导体纳晶薄膜电极的导带和电解液的氧化还原电位的位置可以用表面修饰方法加以调整,以提高电子注入效率和减小电荷的复合。最近发现量子点具有产生量子产率大于 1 的潜在能力,因此,使量子点敏化纳晶半导体太阳能电池有可能获得更高的光电转换效率[94,95,87]。图 17.25 表示典型的 Q-InAs[95] 和 Q-PbS[96] 敏化纳晶 TiO_2 薄膜电极的能级位置。量子点吸收光能产生电子 - 空穴对(激子),电子注入导带,空穴转移至电解液。为得到电荷有效分离和注入的能量驱动力,量子点激发态能级应高于(负于)半导体纳晶的导带边,而其价带能级应低于(正于)电解液的氧化还原电位。窄能隙半导体的有效质量小,量子点的量子限域效应造成带隙随粒子尺寸减小而增大非常显著。因此采用窄能隙半导体量子点对半导体纳晶薄膜电极进行光谱敏化,通过减小量子点尺寸,可得到从可见跨越到近红外的光谱吸收范围。半导体 InAs 和 PbS 都是窄能隙半导体,其带隙分别为 0.36 eV 和 0.41 eV,用于敏化纳晶 TiO_2 薄膜电极则可根据 TiO_2、InAs 和 PbS 的能带位置以及 InAs 和 PbS 各自的电子空穴有效质量优化 Q-InAs 和 Q-PbS 的带隙,使其达到向 TiO_2 导带高效注入电子。

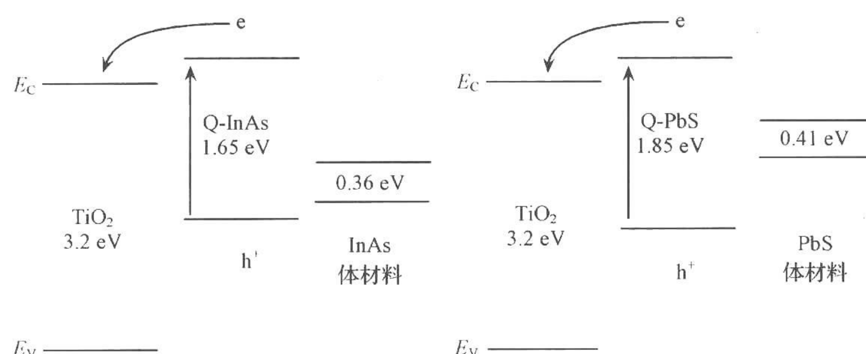


图 17.25 Q-InAs 和 Q-PbS 敏化纳晶 TiO_2 薄膜电极的能级位置[95,97]

Q-InP[97]、Q-CdS[98～100]、Q-CdSe[101～103]、Q-Bi_2S_3 [104] 等半导体量子点作为有效光敏剂,光谱敏化纳晶 TiO_2 薄膜电极都产生了明显的效果。虽然目前半导体量子点敏化半导体纳晶薄膜电极的光电流量子效率和光电转换效率较低,但是通过优化半导体纳晶薄膜电极的多孔微结构,如纳晶粒的尺寸、孔径和多孔率、比表面积、膜的厚度,以及量子点的能带结构吸附量和电解液的组成等,可以使效率进一步提高。

参考文献

[1] ASTM G173-03, Standard tables for reference solar spectral irradiance at Air Mass 1.5

[2] Bolton J R, Hall D O. Photochemical conversion and storage of solar energy. Ann Rev Energy, 1979, 4: 353～401
[3] 王炳忠. 太阳辐射能的测量与标准. 北京：科学出版社，1993. 31～34
[4] Becqueral E. Mčmoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. C R Acad Sci Paris, 1839, 9: 561～567
[5] Copeland A W, Black O D, Garrett A B. The photovoltaic effect. Chem Rev, 1942, 31: 177～226
[6] Garrett C G B, Brattain W H. Physical theory of semiconductor surfaces. Phys Rev, 1955, 99: 376～387
[7] Dewald J F. In surface chemistry of metal and semiconductors. New York: Wiley, 1960. 205～217
[8] Holmes P J. The electrochemistry of semiconductor. New York: Academic Press, 1961
[9] Wrighton M S. Photoelectrochemical conversion of optical energy to electricity and fuels. Acc Chem Res, 1979, 12: 303～310
[10] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 1972, 238: 37～38
[11] Memming R. Photoelectrochemical solar energy conversion. Top Curr Chem, 1988, 143: 79～112
[12] Nozik A J. Photoelectrochemistry: applications to solar energy conversion. Ann Rev Phys Chem, 1978, 29: 189～222
[13] Heller A. Conversion of sunlight into electrical power and photoassisted electrolysis of water in photoelectrochemical Cells. Acc Chem Res, 1981, 14: 154～162
[14] Heller A. Hydrogen-evolving solar cells. Science, 1984, 223: 1141～1148
[15] Bard A J. Semiconductor particles and arrays for the photoelectrochemical utilization of solar energy. Ber Bunsenges Phys Chem, 1988, 92: 1187～1194
[16] 黄昆，韩汝琦. 半导体物理基础. 北京：科学出版社，1979. 4
[17] 古列维奇 Ю Я，波利斯科夫 Ю В. 半导体光电化学. 彭瑞伍译. 北京：科学出版社. 1989
[18] Gerischer H. Semiconductor electrode and their interaction with light. In: Schiavello M. Photoelectrochemistry, photocatalysis and photoreacters. D. Reidel Publishing Company, 1985. 39～106
[19] Gerischer H. Heterogeneous electrochemical systems for solar energy conversion. Pure & Appl Chem, 1980, 52: 2649～2667
[20] Nozik A J. Photoelectrochemical cells. Phil Trans R Soc Lond. 1980, A 295: 453～470
[21] Gerischer H. Electrochemical behavior of semiconductors under illumination. J Electrochem Soc, 1966, 113: 1174～1182
[22] Butler M A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_2. J Appl Phys, 1977, 48: 1914～1920
[23] Ghosh A K, Maruska H P. Photoelectrolysis of water in sunlight with sensitized semiconductor electrodes. J Electrochem Soc, 1977, 124: 1516～1522
[24] Ghosh A K, Morel D L, Feng T et al. Photovoltaic and rectification properties of Al/Mg phthalocyanine/Ag Schottky-barrier cells. J Appl Phys, 1974, 45: 230～236
[25] Rajeshwar K, Singh P, Dubow J. Energy conversion in photoelectrochemical systems. Electrochimica Acta, 1978, 23: 1117～1144
[26] Rothenberger G, Comte P, Grätzel M. A contribution to the optical design of dye-sensitized nanocrystalline solar cells. Sol Energy Mater & Sol Cells, 1999, 58: 321～336
[27] Hulst H C van de. Light scattering by small particles. New York: Dover, 1981
[28] Kerker M. The scattering of light and other electromagnetic radiation. New York: Academic

Press, 1969
[29] Bohren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles. New York: Wiley, 1983
[30] Ferber J, Luther J. Computer simulation of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells. Sol Energy Mater & Sol Cells, 1998, 54: 265～275
[31] Krisha V M R, Friesner A R. Quantum confinement effects in semiconductor clusters. J Chem Phys, 1991, 95: 8309～8322
[32] Efros Al L, Efros A L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. Soviet Phys Semicond, 1982, 16: 772～775
[33] Brus L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. J Chem Phys, 1984, 80: 4403～4409
[34] Einevoll T G. Confinement of excitons in quantum dots. Phys Rev B, 1992, 45: 3410～3417
[35] 舒磊，俞书宏，钱逸泰. 半导体硫化物纳米微粒的制备. 无机化学学报，1999，15：1～17
[36] Wang Y, Suna A, Mahler W et al. PbS in polymer. From molecules to bulk solid. J Chem Phys, 1987, 87: 7351～7322
[37] Brus L E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. J Chem Phys, 1983,79: 5566～5571
[38] Brus L E. Zero-dimensional "excitons" in semiconductor clusters. J Quantum Electronics, 1986, QE-22: 1909～1914
[39] 张敬波. II-VI族半导体纳米超微粒的制备及性能研究：[博士论文]. 北京：中国科学院感光化学研究所，1999
[40] Albery W J, Bartlett P N. The transport and kinetics of photogenerated carriers in colloidal semiconductor electrode particles. J Electrochem Soc, 1984, 131: 315～325
[41] Hagfeldt A, Grätzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. Chem Rev, 1995, 95: 49～68
[42] Fox M A, Dulay T. Heterogeneous photocatalysis. Chem Rev, 1993, 93: 341～357
[43] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis. Chem Rev, 1995, 95: 69～96
[44] Bard A J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors. J Photochem, 1979, 10: 59～75
[45] Archer M D. Electrochemical aspects of solar energy conversion. J Appl Electrochem, 1975, 5: 17～38
[46] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I et al. Conversion of light to electricity by charge-transfer sensitizers on nanocrystalline TiO_2 electrodes. J Am Chem Soc, 1993, 115: 6382～6390
[47] Memming R. Solar energy conversion by photoelectrochemical processes. Electrochimica Acta, 1980, 25: 77～88
[48] Noufi R N, Kohl P A, Bard A J. Semiconductor electrodes XV. Photoelectrochemical cells with mixed polycrystalline n-type CdS-CdSe electrodes. J Electrochem Soc, 1978, 125: 375～379
[49] Gerischer H. On the stability of semiconductor electrodes against photodecomposition. J Electroanal Chem, 1977, 82: 133～143
[50] Bard A J, Wrighton M S. Thermodynamic potential for the anodic dissolution of n-type semiconductors: A crucial factor controlling durability and efficiency in photoelectrochemical cells and an important criterion in the selection of new electrode/electrolyte systems. J Electrochem Soc, 1977,

124：1706～1710
[51] Thurmond C D. Phase equilibria in the GaAs and the GaP systems. J Phys Chem Solids，1965，26：785～802
[52] Hodes G，Howell I D，Peter L M. Nanocrystalline photoelectrochemical cells. J Electrochem Soc，1992，139：3136～3140
[53] Hodes G. Quantized nanocrystalline photoelectrodes. In：Tian Z W，Cao Y. Photochemical and photoelectrochemical conversion and storage of solar energy (Proceeding of the Ninth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy). Beijing，1992. 331～341
[54] 林原，肖绪瑞，张东社等. TiO_2 纳晶多孔薄膜的光散射特性. 科学通报，2002，47：1145～1147
[55] 马玉涛. 染料敏化太阳能电池二氧化钛纳晶薄膜电极微结构及光散射性能研究：[博士论文]. 北京：中国科学院化学研究所，2005
[56] Barbé C J，Arendse F，Comte P et al. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. J Am Ceram Soc，1997，80：3157～3171
[57] Vogel R，Hoyer P，Weller H. Quantum-sized PbS，CdS，Ag_2S，Sb_2S_3，and Bi_2S_3 particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors. J Phys Chem，1994，98：3183～3188
[58] Sakohara S，Tickanen L D，Anderson M A. Luminescence properties of thin zinc oxide membranes prepared by the sol-gel technique：Change in visible luminescence during firing. J Phys Chem，1992，96：11086～11091
[59] Hoyer P，Eichberger R，Weller H. Spectroelectrochemical investigations of nanocrystalline ZnO films. Ber Bunsen Ges Phys Chem，1993，97：630～635
[60] Redmond G，O'Keefe A，Burgess C et al. Spectroscopic determination of the flatband potential of transparent nanocrystalline ZnO films. J Phys Chem，1993，97：11081～11086
[61] Spanhel L，Anderson M A. Synthesis of porous quantum-size CdS membranes：Photoluminescence phase shift and demodulation measurements. J Am Chem Soc，1990，112：2278～2284
[62] Hotchandani S，Bedja I，Fessenden R W et al. Electrochromic and photoelectrochromic behavior of thin WO_3 films prepared from quantum size colloidal particles. Langmuir，1994，10：17～22
[63] Björkstén U，Moser J，Grätzel M. Photoelectrochemical studies on nanocrystalline hematite films. Chem Mater，1994，6：858～863
[64] Erné B H，Vammaekelbergh D，Kelly J J. Morphology and strongly enhanced photoresponse of GaP electrodes made porous by anodic etching. J Electrochem Soc，1996，143：305～314
[65] Marin F I，Hamstra M A，Vammaekelbergh D et al. Greatly enhanced sub-bandgap photocurrent in porous GaP photoanodes. J Electrochem Soc，1996，143：1137～1142
[66] Lagemaat V D，Plakman M，Vammaekelbergh D et al. Enhancement of the light-to-current conversion efficiency in an n-SiC/solution diode by porous etching. Applied Physics Letters，1996，69：2246～2248
[67] Hagfeldt A，Björkstén U，Lindquist S-E. Photoelectrochemical studies of colloidal TiO_2 films：the charge separation process studied by means of action spectra in the UV region. Sol Energy Mater Sol Cells，1992，27：293～304
[68] O'Regan B，Moser J，Grätzel M. Vectorial electron injection into transparent semiconductor membranes and electric field effects on the dynamics of light-induced charge separation. J Phys Chem，1990，94：8720～8726
[69] Södergren S，Hagfelt A，Olsson J et al. Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells. J Phys

Chem, 1994, 98: 5552～5556

[70] Zaban A, Meier A, Gregg B A. Electric potential distribution and short-range screening in nanoporous TiO_2 electrodes. J Phys Chem B, 1997, 101: 7985～7990

[71] Boschloo C K, Goossens A, Schoonman J. Investigation of the potential distribution in porous nanocrystalline TiO_2 electrodes by electrolyte electroreflection. J Electroanal Chem, 1997, 428: 25～32

[72] Cao F, Oskam G., Searson P C. Electrical and optical properties of porous nanocrystalline TiO_2 films. J Phys Chem, 1995, 99: 11974～11980

[73] Turrión M, Macht B, Tributch H et al. Potential distribution and photovoltage origin in nanostructured TiO_2 sensitization solar cells: an interference reflection study. J Phys Chem B, 2001, 105: 9732～9738

[74] Levy B, Liu W, Gilbert S E. Directed photocurrents in nanostructured TiO_2/SnO_2 heterojunction diodes. J Phys Chem B, 1997, 101: 1810～1816

[75] Juan B, Germà G B, Francisco F-S. Modelling the electric potential in the dark in nanoporous semiconductor electrodes. J Solid State Electrochem, 1999, 3: 337～347

[76] Cao F, Oskam G, Meyer G J et al. Electron transport in porous nanocrystalline TiO_2 photoelectrochemical cells. J Phys Chem, 1996, 100: 17021～17027

[77] Jongh P E de, Vanmaekelbergh D. Investigation of the electron transport properties of nanocrystalline particulate TiO_2 electrodes by intensity-modulated photocurrent spectroscopy. J Phys Chem B, 1997, 101: 2716～2722

[78] Jongh P E de, Vanmaekelbergh D. Trap-limited electronic transport in assemblies of nanometer-size TiO_2 particles. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3427～3430

[79] Papageorgiou N, Grätzel M, Infelta P P. On the relevance of mass transport in thin layer nanocrystalline photoelectrochemical solar cells. Sol Energy Mater Sol Cells, 1996, 44: 405～438

[80] Papageorgiou N, Barbé C, Grätzel M. Morphology and adsorbate dependence of ionic transport in dye sensitized mesoporous TiO_2 films. J Phys Chem B, 1998, 102: 4156～4164

[81] Kron G, Rau U, Dürr M et al. Diffusion Limitations to I_3^-/I^- electrolyte transport through nanoporous TiO_2 networks. Electrochem Solid-State Lett, 2003, 6:E11～E14

[82] Lin Y, Ma Y T, Yang L et al. Computer simulation of light scattering and mass transport of dye-sensitized nanocrystalline solar cells. J Electroanal Chem, 2006, 588: 51～58

[83] Dürr M, Kron G, Rau U et al. Diffusion-limited transport of I_3^- through nanoporous TiO_2-polymer gel networks. J Chem Phys, 2004, 121: 11374～11378

[84] Brakel J V, Heertjes P M. Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. Int J Heat Mass Transfer, 1974, 17: 1093～1103

[85] Levitz P. Knudsen diffusion and excitation transfer in random porous media. J Phys Chem, 1993, 97: 3813～3818

[86] Miyasaka T, Watanabe T, Fujishima A et al. Photoelectrochemical study of chlorophyll-a multilayers on SnO_2 electrode. Photochem Photobial, 1980, 32: 217～222

[87] Grätzel M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. Inorg Chem, 2005, 44: 6841～6851

[88] O'Regan, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. Nature (London), 1991, 353: 737～740

[89] Bignozzi C A, Argazzi R, Indelli M T et al. Design of supramolecular systems for spectral sensitiza-

tion of semiconductors. Sol Energy Mater Sol Cells，1994，32：229～244
[90] Hagfeldt A，Grätzel M. Molecular photovoltaics. Acc Chem Res，2000，33：269～277
[91] Huang S Y，Schlichthörl G，Nozik A J et al. Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells. J Phys Chem B，1997，101：2576～2582
[92] 张东社. TiO_2 纳晶多孔薄膜电极微结构及性能的光电化学研究：[博士论文]. 北京：中国科学院感光化学研究所，2000
[93] 王森. 离子液体在染料敏化太阳能电池中的应用：[博士论文]. 北京：中国科学院化学研究所，2006
[94] Nozik A J. Quantum dot solar cells. Physica E，2002，14：115～120
[95] Yu P，Zhu K，Norman A G et al. Nanocrystalline TiO_2 solar cells sensitized with InAs quantum dots. J Phys Chem. B，2006，110：25451～25454
[96] Hoyer P，Könenkamp R. Photoconduction in porous TiO_2 sensitized by quantum dots. Appl Phys Lett，1995，60：347～351
[97] Zaban A，Micic O I，Gregg B A et al. Photosensitization of nanoporous TiO_2 electrodes with InP quantum dots. Langmuir，1998，14：3153～3156
[98] Gopidas K R，Bohorquez M，Kamat P V. Photophysical and photochemical aspects of coupled semiconductors. Charge-transfer processes in colloidal CdS-TiO_2 and CdS-AgI systems. J Phys Chem，1990，94：6435～6440
[99] Spanhel L，Weller H，Henglien A. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron injection from illuminated CdS into attached TiO_2 and ZnO particles. J Am Chem Soc，1987，109：6632～6635
[100] Hotchandani S，Kamat P V. Charge-transfer processes in coupled semiconductor systems. Photochemistry and photoelectrochemistry of the colloidal cadmium sulfide-zinc oxide system. J Phys Chem，1992，96：6834～6839
[101] Fang J，Wu J，Lu X et al. Sensitization of nanocrystalline TiO_2 electrode with quantum sized CdSe and ZnTCPc molecules. Chem Phys Lett，1997，270：145～151
[102] Shen Q，Arae D，Toyoda T. Photosensitization of nanostructured TiO_2 with CdSe quantum dots：effects of microstructure and electron transport in TiO_2 substrate. J Photochem Photobio，2004，164：75～80
[103] Robel I，Subramanian V，Kuno M et al. Quantum dot solar cells. Harvest light energy with CdSe nanocrystallines molecularly linked to mesoscopic TiO_2 films. J Am Chem Soc，2006，128：2385～2393
[104] Peter L M，Wijayantha K G U，Relly J D. Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi_2S_3 nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO_2. J Phys Chem B，2003，107：8378～8381

（本章作者：萧绪瑞，张敬波，林　原）